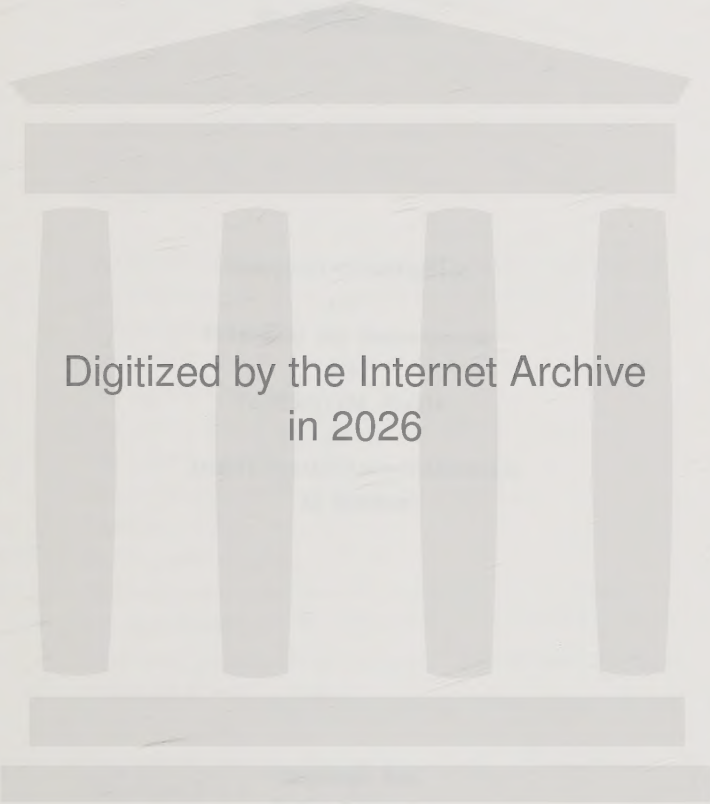


**Die Rolle der Hg 6^3P -Zustände
bei der excited-pair-Ionisierung des Quecksilbers**

Fritz Schipp

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551911_0015

Die Rolle der Hg 6^3P -Zustände
bei der excited-pair-Ionisierung
des Quecksilbers

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Fritz Schipp
aus
Pilsen / CSSR

1975



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. G. Franck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.1975

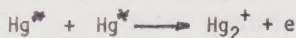
Inhalt:

	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Messung der effundierenden Ionenströme</u>	4
2.1. Apparatur	4
2.2. Apparative Verfälschung der Ionenströme	5
2.2.1. Massenspektrometer	5
2.2.2. Gebiet zwischen Plasma und Wand	6
2.2.3. Gebiet in und hinter der Düse	9
2.3. Meßergebnisse	10
3. <u>Teilchenbilanz und Diskussion der Erzeugungsprozesse</u>	12
3.1. Zusammenhang zwischen den Effusionsströmen und den Bildungsprozessen	12
3.2. Teilchenbilanz in der positiven Säule	13
3.2.1. Die Hg 6^3P -Zustände	15
3.2.2. Die hochangeregten Zustände des Quecksilbers	23
3.2.3. Das Resonanzniveau 6^1P_1	26
3.3. Die Erzeugungsprozesse für die Ionen	28
3.3.1. Das Atomion Hg^+	28
3.3.2. Das Molekülion Hg_2^+	30
3.3.3. Vergleich der berechneten Ionenstromverhältnisse mit dem Experiment	32
3.3.4. Möglichkeiten der Bestimmung der Ratenkoeffizienten der Molekülionenbildung	35
4. <u>Messung der Besetzungsdichten für die 6^3P-Zustände</u>	37
4.1. Experimentelles	37
4.2. Zusammenhang zwischen Besetzungsdichte und Transmission	39
4.3. Das Profil $I_1(\nu)$ der eingestrahlten Linie	42
4.4. Das Absorptionslinienprofil	45
4.4.1. Versuchsaufbau	46
4.4.2. Meßergebnisse	47

4.4.2.1.	Konstante Strahlungsquelle	47
4.4.2.2.	Konstanter Absorber	47
4.4.2.3.	Gleichzeitige Änderung von Quelle und Absorber	48
4.4.3.	Die Linienverbreiterung	48
4.4.4.	Berechnung der Transmission	57
4.4.5.	Vergleich zwischen Rechnung und Messung	58
4.4.6.	Anwendung des Voigt-Profiles auf höher angeregte Linien	60
4.5.	Der escape factor nach HOLSTEIN	61
4.6.	Die Besetzungsdichten der Hg 6^3P -Niveaus	63
4.7.	Die Radialverläufe für die Besetzungsdichten der 6^3P -Zustände	71
5.	<u>Die Ratenkoeffizienten der Hg$_2^+$-Bildung</u>	73
5.1.	Bestimmung der Ratenkoeffizienten mit Hilfe der linearen Optimierung	73
5.2.	Diskussion der Ratenkoeffizienten	76
6.	<u>Schlußbemerkung</u>	78
	<u>Anhang A</u>	79
	<u>Anhang B</u>	81
	<u>Literaturverzeichnis</u>	84
	<u>Abbildungen</u>	90

Zusammenfassung

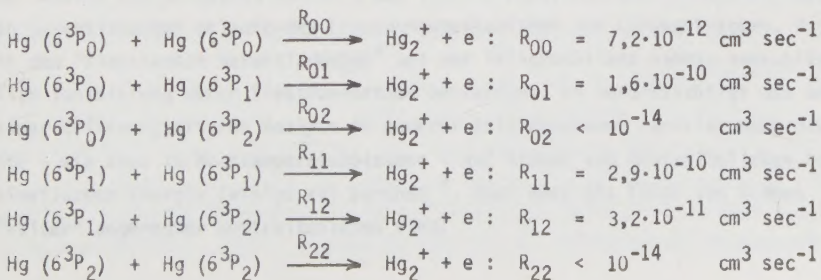
In der vorliegenden Arbeit wird versucht, aus einer Kombination von massenspektrometrischen Untersuchungen und optischen Besetzungsdichte-Messungen in einem Quecksilber-Argon-Niederdruckplasma quantitativen Aufschluß über den Bildungsprozeß des Hg_2^+ -Molekülions zu erhalten. Die massenspektrometrische Messung der aus der Säule effundierenden Ionen Hg^+ und Hg_2^+ liefert als den dominierenden Molekülionenbildungsprozeß für Hg_2^+ die excited-pair-Ionisierung



Die Ausgangspartner für diese Stöße sind die $\text{Hg } 6^3\text{P}$ -Zustände.

Die wesentliche Aufgabe dieser Arbeit ist die Bestimmung der Ratenkoeffizienten für die obige Reaktion und die Klärung der Frage, welche Rolle die drei verschiedenen 6^3P -Zustände des Hg im einzelnen bei der Ionenmolekülbildung des Hg_2^+ spielen.

Zur Ermittlung der Ratenkoeffizienten für die obige Reaktion werden die Besetzungsdichten der angeregten Zustände mit einer Methode ermittelt, die auf der Absorption von Hg-Linien beruht. Es wird gezeigt, daß dabei auch im Niederdruckfall die Linienverbreiterung durch das Fremdgas nicht vernachlässigt werden darf. Dazu wird die Absorption der Resonanzlinie Hg 2537 Å im Quecksilberdampf in Abhängigkeit vom Argondruck gemessen und mit Modellrechnungen verglichen. Bei Verwendung eines fremdgasverbreiterten Linienprofils in der Rechnung ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Absorptionswerten. Mit den nach dieser Methode gewonnenen Besetzungsdichten und mit den massenspektrometrischen Messungen der Hg_2^+ -Konzentration werden die Ratenkoeffizienten für die excited-pair-Ionisierung ermittelt. Es werden für die einzelnen Reaktionen folgende Werte erhalten ($T = 320 \text{ K}$):



Über die Koeffizienten R_{ij} der einzelnen Reaktionen lagen, mit Ausnahme des Ratenkoeffizienten R_{01} , bisher in der Literatur keine Ergebnisse vor.

Mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten ergibt sich, daß der Hauptanteil der Molekülonen durch die Stöße $\text{Hg } (6^3\text{P}_0) + \text{Hg } (6^3\text{P}_1)$, $\text{Hg } (6^3\text{P}_1) + \text{Hg } (6^3\text{P}_1)$ und $\text{Hg } (6^3\text{P}_1) + \text{Hg } (6^3\text{P}_2)$ gebildet werden. Die erhaltenen Werte der einzelnen Ratenkoeffizienten werden anschaulich diskutiert.

1. Einleitung

Bei Entladungen in verdünnten Gasen und Dämpfen, die ja im allgemeinen einen sehr komplizierten und zusammengesetzten Charakter haben, wird doch das wesentliche wissenschaftliche Interesse befriedigt sein, wenn es gelingt, anzugeben, wo und wie die Träger dieser Entladung entstehen und wie sie verschwinden.

W. Schottky (1924)

Die Untersuchung von Molekül- und Molekülionenbildungsprozessen in Gasentladungsplasmen ist von zwei Gesichtspunkten her interessant:

Erstens gelingt es in Plasmen in hoher Zahl, kurzlebige Radikale, wie z. B. H, OH, CN und CH oder angeregte Moleküle zu erzeugen, die ihrerseits sehr reaktionsfreudig sind und das Ausgangsprodukt für neue Verbindungen darstellen und damit neue Synthesemöglichkeiten schaffen. BONHOEFFER ¹ war unseres Wissens nach der erste, der, nach einem Vorschlag von WOOD ², atomaren Wasserstoff in Hochspannungsentladungen erzeugte und diesen für weitere Reaktionen, vor allem mit Kohlenwasserstoffen, verwendete. Inzwischen ist aus diesen Anfängen das weite Feld der Plasmachemie entstanden. Derartige Untersuchungen haben das Ziel, Reaktionsmechanismen aufzuklären und durch quantitative Aussagen Synthesemöglichkeiten zu optimieren. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen haben sich bereits in der großtechnischen Gewinnung von Ozon und Acetylen niedergeschlagen ³.

Der zweite Gesichtspunkt betrifft das tiefere physikalische Verständnis der in Gasentladungen ablaufenden Erzeugungsmechanismen von Ladungsträgern. Wurde in den "klassischen Gasentladungen" bei der Teilchenbilanz nahezu ausschließlich Ionisierung durch Elektronenstöße betrachtet, so berücksichtigt man bei einer differenzierteren Analyse in neuerer Zeit zunehmend Ionisierungsprozesse, die - wie etwa in Hochtemperaturplasmen - auf Stößen von Neutralteilchen hoher kinetischer Energie (einige eV) beruhen ⁴, oder aber die Folge von Stößen "kalter" angeregter Neutralteilchen sind.

Das klassische Beispiel für letztere ist die PENNING-Ionisierung ⁵



Daneben wurden auch andere Prozesse, wie z. B. die homonukleare assoziative Ionisierung (HORNBECK-MOLNAR-Prozeß)



als Erzeugungsprozesse für die positiven Ladungsträger herangezogen ⁶. Sie können z. B. die Ionisierung von Na-Dampf ⁷, Cs-Dampf ^{8,9} oder Rb-Dampf ¹⁰ bei Bestrahlung mit Licht erklären.

Der direkte Nachweis solcher Prozesse gelang erst nach Einführung der Massenspektrometrie als plasmadiagnostischem Hilfsmittel. Er wurde erstmals von ARNOT und MILLIGAN ¹¹ an Hg-Dampf durchgeführt. In der Zwischenzeit wurde der HORNBECK-MOLNAR-Prozeß (2) an einer Vielzahl von Gasen und Dämpfen nachgewiesen. So z. B. in Helium ¹²⁻¹⁷, Neon ^{13,15-19}, Argon ¹³⁻²⁴, Krypton ^{13,14,18,19}, Xenon ^{13,14,18,19}, Quecksilber ²⁵⁻²⁷, Natrium ²⁸, Kalium ^{29,30}, Rubidium ²⁹ und Cäsium ^{29,31}. Auch in Molekülgasen wie Stickstoff ^{20,32-34} und Kohlenmonoxid ³³⁻³⁴ wurde der Prozeß der homonuklearen assoziativen Ionisierung - wie (2) auch genannt wird - beobachtet.

Ein ähnlicher Prozeß, die heteronukleare Ionisierung



steht in Konkurrenz zur Penning-Ionisierung und wurde bisher meist an Edelgasgemischen ^{14,18,35,36} oder an Edelgas-Metall dampfgemischen ^{19,23,24,35,36} untersucht. Dieser Prozeß wurde ebenfalls in Molekülgasen gefunden ^{21,33,35}.

Ein weiterer molekülbildender Ionisierungsprozeß ist schließlich die "excited-pair"-Ionisierung:



Dieser Prozeß wurde zunächst in Hg-Dampf indirekt nachgewiesen ³⁷⁻⁴⁰, konnte aber erst durch HOUTERMANS ⁴¹ als solcher geklärt werden. In Anlehnung an

diese Arbeiten bestrahlen TAN und v.ENGEL⁴² Hg-Dampf zwischen zwei Elektroden und schließen aus dem zwischen den Elektroden fließenden Sättigungsstrom auf eine Ratenkonstante $R = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ für den Prozeß



Bei diesen Arbeiten³⁷⁻⁴² waren jeweils nur zwei mögliche Stoßpartner entsprechend (4 a) vorhanden.

In der Zwischenzeit konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden, daß für die in der positiven Säule einer Hg-Ar-Niederdruckentladung entstehenden Hg_2^+ -Molekülionen ebenfalls nur die "excited pair"-Ionisierung als dominierender Bildungsprozeß in Frage kommt^{43,44}. Dies ist besonders deswegen interessant, als in dieser Entladung ein breites Spektrum angeregter Zustände vorliegt, das auch andere Bildungsprozesse ermöglicht, wie z. B. (3) oder Anlagerungsprozesse der Art



(5 b)

Bei der oben genannten Untersuchung^{43,44} wurde aus den relativen Verläufen des Ionenstromverhältnisses $\alpha = i[\text{Hg}_2^+]/i[\text{Hg}^+]$ in Abhängigkeit vom Entladungsstrom, Hg-Dampfdruck und vom Argon-Druck gezeigt, daß der Bildungsprozeß für das Molekülion Hg_2^+ in der Form



abläuft. Der Anteil der einzelnen Hg 6^3P -Zustände am Bildungsprozeß (6) blieb dabei ungeklärt.

Diese noch ungeklärte Frage soll in dieser Arbeit untersucht werden. Hierzu wird zunächst in gegenüber^{43,44} veränderter Rohrgeometrie, die zur Messung der Besetzungsdichten geeignet ist, der Hg_2^+ -Bildungsprozeß massenspektrometrisch analysiert und sodann die Besetzung der für den Bildungsprozeß in Frage kommenden Ausgangszustände über optische Messungen ermittelt. Das Ziel ist, für die in der Hg-Ar-Säule ablaufenden Hg_2^+ -Bildungsprozesse die Ratenkoeffizienten anzugeben und zu diskutieren.

2. Messung der effundierenden Ionenströme

2.1. Apparatur

Die experimentelle Anordnung zur Erzeugung der Entladung und Messung der effundierenden Ionenströme ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Entladung brennt in einem Hartglasrohr ($\phi_i = 34 \text{ mm}$, $l = 520 \text{ mm}$), das mit einem Kühlfinger für den Hg-Vorrat versehen ist. Als Kathode dient eine direkt geheizte W-Wendel mit Erdalkalioxid-Bepastung. Die Anode besteht aus einem Ni-Becher ($\phi = 28 \text{ mm}$, $l = 50 \text{ mm}$), der die Entstehung von Anodenfallschwingungen verhindert ⁴⁵. Anodenfallschwingungen können an die positive Säule ankoppeln und sich in dieser in Form laufender Schichten als Störung fortpflanzen ⁴⁶. Diese Störungen wiederum können Anlaß zu unüberschaubaren Ionisierungsmechanismen sein.

In der Mitte des Entladungsrohres ist eine $20 \mu\text{m}$ dicke Mo-Folie eingeschmolzen, die mit einer Bohrung von $\phi = 60 \mu\text{m}$ versehen ist. Sie dient als Effusionsdüse und Druckstufe zwischen Entladungs- und Analysatorteil.

Der Aufbau des Analysatorteils entspricht im wesentlichen dem in ^{23,24} beschriebenen. Im Abstand von 16 mm hinter der Düse liegt der Formationsraum des Quadrupol-Massenspektrometers, das als Analysator dient. Am Formationsraum und an der benachbarten Wehnelt-Elektrode werden im Betrieb Spannungen zur Fokussierung der Ionenströme angelegt. Die geerdete Eintrittsöffnung in das Stabsystem des Massenspektrometers liegt im Abstand von 26 mm hinter der Düse.

Der Entladungs- und der Analysatorteil werden jeweils mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Der Enddruck im Analysatorteil beträgt ca. 10^{-7} Torr, der Betriebsdruck ca. 10^{-5} Torr. Im Entladungsteil entspricht der Enddruck in etwa dem Hg-Dampfdruck bei der Temperatur des Kühlfingers. Der Argondruck im Entladungsrohr wird mit einem Dosierventil eingestellt und mit einem Kapazitätsmanometer überwacht. Bei den Messungen beträgt er konstant 3 Torr. Der Hg-Dampfdruck wird über die Kühlfingertemperatur geregelt. Das gesamte Entladungsgefäß einschließlich der Eintrittsöffnung des Stabsystems ist mit einem Ofen umgeben, dessen Temperatur immer nur wenige Grad ($< 5^\circ\text{C}$) über der des Kühlfingers liegt. Bei den Messungen wird die Kühlfingertemperatur zwischen ca. 15°C und 80°C variiert. Das entspricht einem Hg-Dampfdruck

von 10^{-3} bis 10^{-1} Torr. Die Entladung wird an einem Gleichstromkonstanter bei Entladungsströmen zwischen 10 und 1000 mA betrieben.

Gemessen wird bei geerdeter Kathode. Die Effusionsdüse liegt auf Floating-potential, ca. + 30 V gegen Erde. Die aus der Düse austretenden Ionen werden im Stabsystem getrennt und auf der Konversionsdynode des nachgeschalteten SEV aufgefangen. Der auftreffende Strom wird über einen Elektrometerverstärker auf einen Schreiber gegeben und dort in Abhängigkeit von der spezifischen Ladung e/m registriert. Die Massenabfrage wird dabei von einem Peakselektor gesteuert.

2.2. Apparative Verfälschung der Ionenströme

Wir wollen aus den im Massenspektrometer gemessenen Ionenströmen $i(\text{Hg}_2^+)$ und $i(\text{Hg}^+)$, genauer gesagt aus dem Quotienten α der beiden Ströme, Schlüsse ziehen über die im ungestörten Plasma auftretenden Ionisierungsprozesse. Dazu muß der Zusammenhang zwischen den das ungestörte Plasma verlassenden Strömen i_0 und den gemessenen Strömen i bekannt sein. Von möglichem störenden Einfluß auf die das Plasma verlassenden Ionenströme sind die folgenden drei Gebiete:

- Massenspektrometer
- Gebiet zwischen Plasma und Wand
- Gebiet in und hinter der Düse

Diese drei Gebiete wollen wir im folgenden einzeln behandeln.

2.2.1. Massenspektrometer

In Bereichen weit hinter der Düse ($l \gg$ Düsengeometrie) sind Stöße der effundierenden Ionen mit Neutralteilchen wegen des niedrigen Betriebsdruckes ($< 10^{-5}$ Torr) unwahrscheinlich. Ebenso können Stöße der Ionen untereinander wegen der geringen Effusionsstromdichten ($j_{\max} < 5 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$) vernachlässigt werden. Stöße mit der Wand sind für beide Ionensorten gleich wahrscheinlich und führen bei beiden zur Rekombination. Eine Massendiskriminierung im Massenspektrometer selbst tritt nicht auf. Der Einfluß der Fokussierungsspan-

nungen wurde in ^{43,44} eingehend untersucht. Wir finden auch bei dieser neuen Anordnung, daß die einzelnen Ionenströme von den angelegten Spannungen abhängig sind, daß aber das Ionenstromverhältnis für einen weiten Bereich dieser Spannungen konstant bleibt.

Wir können also annehmen, daß im Analysatorteil weit hinter der Düse das Ionenstromverhältnis α nicht verfälscht wird.

2.2.2. Gebiet zwischen Plasma und Wand

Die Wand des Entladungsrohres läßt sich bekanntlich aufgrund der im Vergleich zu den Ionen größeren Beweglichkeit der Elektronen negativ gegenüber dem ungestörten Plasma auf. Die Größe der Potentialdifferenz wird unterschiedlich angegeben ⁴⁷⁻⁴⁹, sie liegt jedenfalls in der Größenordnung

$$U_{PW} [V] \approx 1 \cdot 10^{-4} \cdot T_e [K] \quad (7)$$

Mit den bei uns auftretenden Elektronentemperaturen (vgl. ⁵⁰) von $T_e \approx 10^4$ K erhalten wir also Wandpotentiale in der Größenordnung von 1 Volt. Dieses Wandpotential wird durch eine positive Raumladungszone gegenüber dem quasineutralen Plasma abgeschirmt ^{49,51}. Die Ausdehnung der Schicht ist von der Größenordnung einiger Debye-Längen λ_D . Zwischen der Raumladungsschicht und dem ungestörten Plasma liegt eine quasineutrale Übergangsschicht mit verminderter Plasmadichte und erhöhtem elektrischen Feld ⁵².

Um zu sehen, ob die Grenzschicht einen Einfluß auf das Ionenstromverhältnis hat, müssen wir deren lineare Abmessungen mit der mittleren freien Weglänge λ_+ der effundierenden Ionen im Gas vergleichen.

Für die Ausdehnung l der Grenzschicht gilt größenordnungsmäßig (vgl. z.B. ⁵²)

$$l \approx \lambda_D = \sqrt{\frac{k \epsilon_0 T_e}{e^2 n_e}} \quad (8)$$

(k Boltzmann-Konstante, ϵ_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums, e Elementarladung).

Mit $T_e = 10^4$ K und $n_e = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (vgl. ⁵⁰) erhalten wir

$$\ell \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm.} \quad (9)$$

Die mittlere freie Weglänge λ_+ der Ionen ist von deren Geschwindigkeitsverteilung abhängig. Bei Annahme einer Maxwellverteilung mit dem Temperaturäquivalent U_+ gilt:

$$\lambda_+ = \left(\frac{M}{2e} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \cdot U_+^{\frac{1}{2}} \cdot b_+ \cdot \frac{760}{273} \cdot \frac{T}{p} \quad (10)$$

(M Ionenmasse, b_+ Ionenbeweglichkeit, T Gastemperatur).

Im ungestörten Plasma besitzen die Ionen eine Maxwellverteilung mit Neutralgastemperatur. Nach Messungen in ⁵¹ werden die Ionen in der Grenzschicht auf etwa Elektronentemperatur unter Beibehaltung einer Maxwellverteilung aufgeheizt. Eine starke Änderung in der Verteilung tritt erst bei Anlegen einer Sondenspannung auf, ist also in unserem Fall nicht zu erwarten.

Wir können also λ_+ nach (10) berechnen. Als untere Grenze für die Temperatur nehmen wir Neutralgastemperatur an, $U_+ = 0,025$ V. Wir erhalten

$$\lambda_+ (\text{Hg}^+) = 1,16 \cdot 10^{-5} \frac{\text{V sec Torr}}{\text{cm K}} \cdot b_+ \cdot \frac{T}{p} \quad (11)$$

$$\lambda_+ (\text{Hg}_2^+) = 1,64 \cdot 10^{-5} \frac{\text{V sec Torr}}{\text{cm K}} \cdot b_+ \cdot \frac{T}{p} \quad (12)$$

Bei Annahme $T_i = T_e$ vergrößern sich diese Werte entsprechend um einen Faktor 8.

Da das Grundgas ein Gemisch aus Ar + Hg ist, müssen beide Weglängen jeweils gesondert berechnet werden. Die Beweglichkeit des Hg^+ -Ions in Ar beträgt nach ⁵³

$$b_{+, \text{Ar}} (\text{Hg}^+) = 1,84 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (13)$$

und ändert sich bei festem Grundgas nur wenig mit der Ionenmasse. Messungen für Hg_2^+ in Ar sind nicht bekannt. Nach ⁵⁴ ändert sich die Ionenbeweglichkeit angenähert wie

$$b_T \sim \left(1 + \frac{M(\text{Gas})}{M(\text{Ion})}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

Damit erhalten wir in Argon:

$$b_{T,Ar}(\text{Hg}_2^+) = 0,96 \cdot b_{T,Ar}(\text{Hg}^+). \quad (15)$$

Nach KOVAR ⁵⁵ sind die gemessenen Beweglichkeiten im Hg-Dampf bei 0 °C, 760 Torr:

$$\begin{aligned} b_{T,Hg}(\text{Hg}^+) &= 0,24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ b_{T,Hg}(\text{Hg}_2^+) &= 0,45 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}. \end{aligned} \quad (16)$$

Der große Unterschied beider Ionenbeweglichkeiten rührt dabei von dem relativ hohen Umladequerschnitt von Hg^+ in Hg her.

Aus (11) und (12) erhalten wir so mit (13) - (16) folgende Werte für (in 10^{-3} cm):

	Hg			Ar
	T = 10 °C	40 °C	90 °C	
Hg^+	1574	124	6,4	$0,5 \cdot \frac{1}{p_{Ar}}$
Hg_2^+	4177	330	17	$3,9 \cdot \frac{1}{p_{Ar}}$

(17)

Die Größenordnung der Debye-Länge λ_D (§) wird also nur von den Hg^+ -Ionen bei hohen Quecksilberdampfdrücken erreicht. Bei niedrigen Drücken durchfallen alle

Ionen die Grenzschicht, ohne zu stoßen. Die Stöße der Hg^+ -Ionen beeinflussen auch in diesem Fall das Ergebnis nicht, da sie nur zu Umladungen führen, die die Gesamtzahl der Ionen nicht verändern. Das gleiche Ergebnis ist auch aus den Messungen in ^{44,51,56} ersichtlich. Wir können daher mit Sicherheit annehmen, daß das Ionenstromverhältnis in der Grenzschicht vor der Düse nicht verfälscht wird.

2.2.3. Gebiet in und hinter der Düse

In ²² wird bei Messungen in Ar-Entladungen im Bereich 0,05 - 1,2 Torr festgestellt, daß das Verhältnis zwischen dem gemessenen und dem tatsächlichen Ionenstromverhältnis $[\text{Ar}_2^+]/[\text{Ar}^+]$ exponentiell mit dem Argondruck ansteigt. Diese Verfälschung der Meßdaten wird auf Stöße in und hinter der Düse zurückgeführt. In ^{19,44,57} wird für die Streuung des Ionenstroms angegeben

$$i = i_0 \cdot \exp\left((L+R) \cdot \frac{p}{2} \cdot \frac{1}{\lambda_+ p}\right) \quad (18)$$

(L Düsenlänge, R Düsenradius, p Druck vor der Düse).

Der Berechnung liegt eine Neutralgasdichteverteilung in und hinter der Düse zugrunde, wie sie sich bei molekularer Strömung ($\lambda > R$) durch die Düse ergibt ⁵⁸⁻⁶¹. Für Drucke im Torr-Bereich geht die molekulare Strömung bei unseren Düsenabmessungen (Radius $R = 30 \mu$, Länge $L = 20 \mu$) in die laminare Strömung über. Messungen in ¹⁹ zeigen jedoch, daß (18) bis zu Argondrücken > 10 Torr erfüllt ist.

Wenden wir (18) auf das zu untersuchende Ionenstromverhältnis α an, so erhalten wir

$$\frac{\alpha_{\text{gemessen}}}{\alpha_{\text{wahr}}} = \frac{\exp\left(-\frac{R+L}{2} \left(\frac{1}{\lambda_{+, \text{Ar}}(\text{Hg}_2^+)} + \frac{1}{\lambda_{+, \text{Hg}}(\text{Hg}_2^+)}\right)\right)}{\exp\left(-\frac{R+L}{2} \left(\frac{1}{\lambda_{+, \text{Ar}}(\text{Hg}^+)} + \frac{1}{\lambda_{+, \text{Hg}}(\text{Hg}^+)}\right)\right)} \quad (19)$$

Mit $T = 313 \text{ K}$, $R + L = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ und den mittleren freien Weglängen (17) ergibt sich schließlich

$$\frac{\alpha_{\text{gemessen}}}{\alpha_{\text{wahr}}} = \exp(0,1 \cdot p_{\text{Ar}} + 1,74 \cdot p_{\text{Hg}}) \quad (20)$$

Die im folgenden beschriebenen Meßergebnisse sind, wenn nicht anders angegeben, bereits mit diesem Faktor korrigiert. Er beträgt in dem von uns untersuchten Bereich zwischen 1,35 und 1,52.

2.3. Meßergebnisse

Die korrigierten Meßergebnisse für das Ionenstromverhältnis $\alpha = i[\text{Hg}_2^+]/i[\text{Hg}^+]$ sind in den Abb. 2 - 4 als Funktion des Entladungsstromes und der Hg-Neutralgasdichte dargestellt. Die Abhängigkeit vom Argondruck wurde nicht mehr untersucht, die Verläufe sind aus ^{19,23,24,43,44} bekannt, eine Argondruck-Abhängigkeit liegt nicht vor. Bei den Messungen wurde jeweils ein Druck von $p_{\text{Ar}} = 3$ Torr eingestellt.

Das Ionenstromverhältnis in Abhängigkeit vom Entladungsstrom ist in Abb. 2 für drei verschiedene Temperaturen in doppelt-logarithmischer Form dargestellt. Es zeigt den in ^{43,44} in einer anderen Anordnung ebenfalls festgestellten Verlauf: Für kleine Entladungsströme (< 50 mA) ist das Ionenstromverhältnis vom Entladungsstrom unabhängig, für höhere Ströme fällt es proportional mit dem Entladungsstrom ab.

Um das Zustandekommen dieses Verlaufes zu veranschaulichen, sind in Abb. 3 die absoluten Ionenströme für Hg^+ und Hg_2^+ als Funktion des Entladungsstromes aufgetragen. Die Temperatur beträgt 42°C , entsprechend einem Hg-Dampfdruck von $7 \cdot 10^{-3}$ Torr.

Gemessen wurde im Optimum der Transmission des ionenoptischen Systems. Während der Hg^+ -Strom über den ganzen Bereich in etwa linear ansteigt, ist der Strom der Molekülionen nach kurzem Anstieg vom Entladungsstrom unabhängig.

In Abb. 4 ist aufgetragen das Ionenstromverhältnis α gegen die Neutralgasdichte des Quecksilbers für die Entladungsströme $i_E = 50, 400, 1000$ mA. In allen drei Fällen ergibt sich in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit von der Neutralgasdichte. Auch dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit früheren Messungen ^{43,44}.

Faßt man die Messungen zusammen, so lassen sich die Verläufe pauschal mit dem empirischen Ausdruck

$$\alpha = 1,8 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{n_{H_1}}{i_E} \quad [A \text{ cm}^3] \quad (21)$$

beschreiben. Diese Werte stimmen innerhalb der Meßfehler von 15 % quantitativ mit den früher angegebenen Werten überein, die in einem engen Entladungsrohr ($\phi_j = 10 \text{ mm}$) gemessen wurden ^{43,44}.

3. Teilchenbilanz und Diskussion der Erzeugungsprozesse

3.1. Zusammenhang zwischen den Effusionsströmen und den Bildungsprozessen

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Erzeugungsprozesse für das Ionenmolekül Hg_2^+ zu untersuchen. Dazu müssen wir einen Zusammenhang herstellen zwischen den verschiedenen Hg_2^+ -Erzeugungsprozessen im Plasma einerseits und den von uns im Massenspektrometer gemessenen Ionenstromverhältnissen $\text{Hg}_2^+/\text{Hg}^+$ andererseits.

Nach (18) bzw. (20) ist das gemessene Ionenstromverhältnis α proportional zum Verhältnis der aus dem ungestörten Plasma ausströmenden Ionenströme $i_0[\text{Hg}_2^+]$ bzw. $i_0[\text{Hg}^+]$. Andererseits gehen wir bei unseren Untersuchungen davon aus, daß alle Ionen im Innern der positiven Säule ambipolar diffundieren. Dann ist der effundierende Strom i_0 gerade gleich dem ambipolaren Diffusionsstrom j_a ⁶². Wenn wir annehmen, daß keine Volumenrekombination auftritt, so müssen alle erzeugten Ionen zur Wand diffundieren⁶³, d.h. die Änderung des ambipolaren Diffusionsstromes ist gleich der Neuerzeugung q , d.h. z.B. der Hg_2^+ -Produktion pro Zeiteinheit und Volumenelement.

$$\frac{\partial}{\partial r} (r \cdot j_a) - r \cdot q = 0. \quad (22)$$

Üblicherweise⁶²⁻⁶⁴ wird j_a mit

$$j_a = -D_a \cdot \text{grad } n \quad (23)$$

so berechnet, daß man eine Differentialgleichung für die Teilchendichte n der diffundierenden Ionen erstellt. Die Lösung dieser Differentialgleichung führt aber bei Anwesenheit mehrerer Ionensorten zu Schwierigkeiten, die nur unter einschränkenden Annahmen umgangen werden können.

Ein anderer Weg ist, j_a direkt durch Integration aus (22) zu gewinnen. Man erhält an der Stelle r_0 :

$$j_a(r_0) = \frac{1}{r_0} \int_0^{r_0} r \cdot q(r) \cdot dr. \quad (24)$$

Für das untersuchte Ionenstromverhältnis folgt damit

$$\alpha = \frac{j_a [\text{Hg}_2^+]}{j_a [\text{Hg}^+]} = \frac{\int_0^R r \cdot q [\text{Hg}_2^+] \cdot dr}{\int_0^R r \cdot q [\text{Hg}^+] \cdot dr} \quad (25)$$

(R Rohrradius).

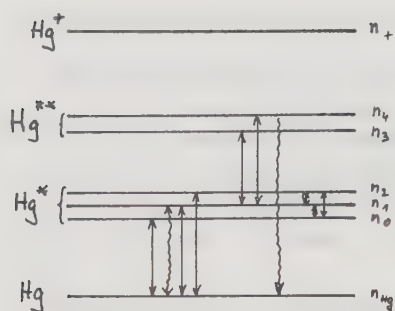
Dies ist der gesuchte Zusammenhang zwischen den der Messung zugänglichen Größen des ambipolaren Diffusionsstromes j_a und den zu untersuchenden Erzeugungsprozessen (q [$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$]) im Innern des Plasmas.

Aufschluß über die in der Hg-Ar-Entladung wirklich stattfindenden Erzeugungsprozesse erhalten wir dadurch, daß wir für die Erzeugung q zunächst einmal alle möglichen Erzeugungsprozesse ansetzen und deren Abhängigkeit von äußeren Parametern wie z.B. dem Entladungsstrom berechnen. Der Vergleich mit den gemessenen Verläufen des Ionenstromverhältnisses α liefert dann Aussagen über die wirklichen Erzeugungsprozesse. Dies soll in den folgenden Abschnitten geschehen.

3.2. Teilchenbilanz in der positiven Säule

Bevor wir uns der Diskussion der Bildungsprozesse für das Molekülion Hg_2^+ zuwenden, führen wir zunächst eine Teilchenbilanz für die Besetzungsdichte derjenigen Anregungszustände des Hg-Atoms durch, die als Reaktionspartner zur Hg_2^+ -Molekülionenbildung beitragen können. Bilanzen ähnlicher Art für die Hg-Ar-Niederdrucksäule sind bereits früher für stationäre⁶⁵⁻⁶⁸ und nichtstationäre^{69,70} Entladungen durchgeführt worden.

Wir erhalten daraus Aufschluß über das Verhalten der Dichte dieser angeregten Teilchen bei Änderung äußerer Parameter. Daraus wiederum können Aussagen darüber abgeleitet werden, wie sich die Neuerzeugung q bei Vorliegen eines bestimmten Erzeugungsprozesses in Abhängigkeit dieser äußeren Parameter verhält.



Wir gehen bei der Erstellung der Bilanz von einem vereinfachten Atommodell aus, das neben dem Grundzustand und dem ionisierten Atom nur fünf weitere angeregte Zustände aufweist (vgl. Abb. 5). Die mit Hg^* bezeichnete Gruppe der angeregten Zustände umfaßt die beiden metastabilen Niveaus $6^3\text{P}_{0,2}$ (n_0 , n_2) bei 4,67 bzw. 5,46 eV und das Resonanz-

niveau 6^3P_1 (n_1) bei 4,89 eV. In der zweiten Gruppe, den hochangeregten Hg^{**} -Atomen, die stellvertretend für alle übrigen gebundenen Zustände des Quecksilbers steht, unterscheiden wir nur noch zwischen Niveaus, bei denen optische Übergänge nach unten erlaubt sind (n_4), und solchen, die metastabil sind (n_3). Bei der Durchführung der Bilanz gehen wir von folgenden Annahmen aus:

- Die Elektronentemperatur T_e gehorcht einer Maxwellverteilung. Diese Annahme ist sicher gerade im Bereich der Anregungsenergien der 6^3P -Niveaus nicht richtig. Wie in ⁶⁹ gezeigt wird, fällt T_e in Afterglow-Messungen bei Anwesenheit von angeregten Atomen sehr viel langsamer ab, als dies ohne deren Anwesenheit der Fall ist. Dieser Effekt ist auf Stöße zweiter Art zurückzuführen, die das Elektronengas aufheizen. Sicher ist dies auch in stationären Entladungen der Fall. Eine Abweichung von der Maxwellverteilung ist daher gerade im Bereich der Anregungsenergien sehr wahrscheinlich. Genauere Messungen der Energieverteilung in diesen Bereichen liegen nicht vor.
- Die Radialverteilung der Elektronen und der angeregten Zustände ist eine Besselfunktion $J_0(\frac{2,4}{R} r)$. Diese Annahme ist nach Messungen in ⁵⁰ für Elektronen gut erfüllt. Für die Radialverteilung der angeregten Zustände ergibt sich zumindest für höhere Ströme eine Aufweitung des Profils ^{67,71,72}. Wie später gezeigt wird, haben auch wir durch end-on-Messungen diesen Effekt gefunden. Was jedoch die Diffusions-Lebensdauer anbelangt, so ändert sich diese dadurch nur wenig.
- Die Neutralgastemperatur und -dichte ist homogen. Nach ⁶⁷ tritt bei hohen Hg-Dampfdrücken und hohen Strömen in der Achse eine Temperaturerhöhung

und damit eine Erniedrigung der Neutralgasdichte auf. Diesen Effekt konnten wir in dem von uns untersuchten Bereich anhand unserer end-on-Messungen nicht feststellen.

Die Teilchendichten werden in der Entladungsachse berechnet. Wir gehen dabei davon aus, daß die zeitliche Änderung der Teilchendichte verschwindet und daher Erzeugungs- und Verlustprozesse einander gleich sind⁷³⁻⁷⁶, betrachten also eine stationäre Entladung. Für das Niveau k ergibt sich so folgende Bilanzgleichung:

$$n_k = \frac{\sum_{n \leq k} n_e n_n S_{nk} + \sum_{n \geq k} n_e n_n \bar{S}_{nk} + \sum_{n \geq k} n_n A_{nk}}{\sum_{n \geq k} n_e S_{kn} + \sum_{n \leq k} n_e \bar{S}_{kn} + \sum_{n \leq k} A_{kn} + n_e S_{k\infty} + \nu_{\text{Diff}}} \quad (26)$$

Darin sind

- n_e Elektronendichten
- n_n Teilchendichten im Zustand n
- $S_{kn}, \bar{S}_{kn}$ Ratenkoeffizienten für Elektronenstöße erster bzw. zweiter Art
- $S_{k\infty}$ Ratenkoeffizient für die Elektronenstoßionisierung
- ν_{Diff} reziproke Diffusionslebensdauer

Die A_{nk} stehen für die Übergangswahrscheinlichkeiten der spontanen Emission. Damit können in optisch dicken Plasmen z.B. für die Resonanzniveaus auch effektive Übergangswahrscheinlichkeiten bezeichnet werden.

Atom-Atom-Stöße, die nicht nur zur Ionisierung führen können, sondern nach⁷⁵ auch Einfluß auf die Besetzungsdichten haben, werden in jedem Fall gesondert diskutiert.

3.2.1. Die Hg 6^3P -Zustände

Wir betrachten zunächst das metastabile Niveau n_0 . Als Anregung kommen ausschließlich Elektronenstoßanregung vom Grundniveau aus ($S_{\text{Hg } 0}$) sowie Elektronenstöße zweiter Art ($\bar{S}_{10}, \bar{S}_{20}$) von den Niveaus n_1, n_2 aus in Betracht^{65,66}.

Atom-Atom-Stöße, die zur Abregung der höheren Niveaus führen, sind - außer bei Resonanzeffekten - in monoatomaren Gasen für die bei uns vorliegenden Elektronendichten ($\approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) nach ^{77,78} vernachlässigbar gegen die Elektronenstöße 2. Art. Sie kommen also für n_0 weder als Erzeugungs- noch als Verlustprozeß in Betracht. Als Verlustprozesse betrachten wir neben der Diffusion (ν_{Diff}) Elektronenstöße zweiter Art ($\bar{S}_{0\text{Hg}}$), Stufenanregung in die höheren Niveaus (S_{0i} , $i = 1 \dots 4$) und Stufenionisierung ($S_{0\infty}$). Atom-Atom-Stöße mit anschließender Hg_2^+ -Bildung sind als Entleerungsprozeß für die n_0 -Bilanz bei den geringen Hg_2^+ -Strömen sicher vernachlässigbar gegen die obigen Entleerungsprozesse. Diese Annahme wird durch die später erhaltenen Ratenkoeffizienten bestätigt. Wir erhalten somit:

$$n_0 = \frac{n_e (n_{\text{Hg}} S_{\text{Hg}0} + n_1 \bar{S}_{10} + n_2 \bar{S}_{20})}{n_e (\bar{S}_{0\text{Hg}} + S_{01} + S_{02} + S_{03} + S_{04} + S_{0\infty}) + \nu_{0\text{Hg}}} \quad (27)$$

Nach ⁷⁹ ist für $T_e = 1,1 \cdot 10^4 \text{ K}$

$$S_{12} \approx \bar{S}_{21} = 9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (28)$$

Für S_{01} , S_{02} sind keine Werte aus der Literatur bekannt. Nach ⁸⁰ sind die gemessenen maximalen Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoßanregung für die Übergänge

$$\begin{aligned} 6^3\text{P}_0 &\longrightarrow 6^3\text{P}_1 : \sigma_{01} = 25 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ 6^3\text{P}_1 &\longrightarrow 6^3\text{P}_2 : \sigma_{12} = 14 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{aligned} \quad (29)$$

G_{12} stimmt damit größenordnungsmäßig mit dem quantenmechanisch berechneten Wert von YAVORSKI (vgl. ⁷⁹) überein, auf dem die Berechnung des Ratenkoeffizienten S_{12} in ⁷⁹ beruht. Wir können daher für alle Übergänge innerhalb der 6^3P -Zustände für die Ratenkoeffizienten in etwa gleiche Größenordnung annehmen. Die Ratenkoeffizienten S_{03} , S_{04} und $S_{0\infty}$ sind mit angegebenen Werten ⁷⁹ von $< 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ demgegenüber vernachlässigbar klein.

Zur Abschätzung der Diffusionsverluste für die Dichte n_0 gehen wir von einer Besselfunktion als Radialverlauf der angeregten Teilchen aus. Es gilt dann

$$\nu_{0,diff} = \frac{2,4^2}{R^2} \cdot D_0 \quad (30)$$

D_0 ist der Diffusionskoeffizient des Niveaus 6^3P_0 im Grundgas. Messungen von Diffusionskoeffizienten der beiden metastabilen Zustände $6^3P_{0,2}$ in Argon⁸¹ ergeben bei $p_{Ar} = 3$ Torr und $T = 25$ °C

$$\begin{aligned} D_{0,Ar} &= 44,5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \\ D_{2,Ar} &= 31,2 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad (31)$$

Messungen in Quecksilber sind in⁸² im Temperaturbereich 100 °C ... 350 °C durchgeführt worden. Eine Extrapolation auf 40 °C ergibt mit $n_{Hg} = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

$$D_{0,Hg} = D_{2,Hg} = 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (32)$$

Die Diffusion wird also ausschließlich durch das Argon bestimmt. Wir erhalten mit (30), (31):

$$\begin{aligned} \nu_{0,diff} &= 71,1 \text{ sec}^{-1} \\ \nu_{2,diff} &= 49,8 \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad (33)$$

Mit der in⁵⁰ bei $T = 42$ °C gefundenen empirischen Beziehung $n_e (\text{cm}^{-3}) = 1,2 \cdot 10^{12} \cdot i_E (\text{A})$ können also die Diffusionsverluste in (27) gegenüber den Elektronenstößen vernachlässigt werden, wenn der Entladungsstrom größer ist als einige 10^{-2} A und wir erhalten

$$n_0 = \frac{n_{Hg} S_{K10} + n_1 \bar{S}_{10} + n_2 \bar{S}_{20}}{\bar{S}_{0Hg} + S_{01} + S_{02}} \quad (34)$$

Analog gilt für das zweite metastabile Niveau 6^3P_2

$$n_2 = \frac{n_{H_2} S_{H_2} + n_0 S_{02} + n_1 S_{12}}{\bar{S}_{2H_2} + \bar{S}_{20} + \bar{S}_{21}} \quad (35)$$

Für das Resonanzniveau 6^3P_1 müssen neben den Elektronenstößen auch optische Übergänge betrachtet werden. Als Verlustprozeß wirkt die Emission der Resonanzlinie $2537 \text{ \AA}$ mit der Übergangswahrscheinlichkeit A der spontanen Emission, als Erzeugungsprozeß die starke Reabsorption der optischen dicken Linie ⁶⁵. Für die Bilanzgleichung werden im allgemeinen beide Prozesse zusammengefaßt, um Nichtlinearität zu vermeiden. Der resultierende Verlustprozeß wird mit einer effektiven Übergangswahrscheinlichkeit

$$A_{\text{eff}} = g \cdot A \quad (36)$$

beschrieben. Der sogenannte "escape factor" g wurde erstmals von HOLSTEIN ³³ eingeführt. Er ist insbesondere vom Frequenzverlauf des Absorptionskoeffizienten abhängig. Wie später (vgl. Abschn. 4.4.) gezeigt wird, muß in unserem Fall ein kombiniertes Doppler- und van-der-Waals-Profil betrachtet werden. Wir erhalten für g bei $T = 40^\circ \text{C}$:

$$g = 1,5 \cdot 10^{-2} \quad (37)$$

Auf die genaue Berechnung wird später ausführlich eingegangen.

Nach ^{84,85} beträgt die Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission

$$A = \frac{1}{\tau} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \quad (38)$$

Mit (37) und $n_e = 4,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ erhalten wir

$$\frac{A_{\text{eff}}}{n_e} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (39)$$

Die Entleerung der $3P_1$ -Niveaus durch optische Übergänge kann also nicht gegen die Entleerung durch Elektronenstöße 2. Art vernachlässigt werden. Wir erhalten so

$$n_1 = \frac{n_{H_2} S_{H_2 1} + n_0 S_{01} + n_2 \bar{S}_{21}}{\bar{S}_{1H_2} + S_{12} + \bar{S}_{10} + \frac{A_{eff}}{n_e}} \quad (40)$$

Nach elementaren Umformungen erhalten wir aus (34), (35) und (40) Ausdrücke für die Besetzungsdichten, die neben n_{H_2} und A_{eff}/n_e nur noch T_e -abhängige Größen aufweisen:

$$\frac{n_0}{n_{H_2}} = \frac{S_{H_2 0} (B C - S_{12} \bar{S}_{21}) + S_{H_2 1} (C \bar{S}_{10} + S_{12} \bar{S}_{20}) + S_{H_2 2} (B \bar{S}_{20} + \bar{S}_{21} \bar{S}_{10})}{D} \quad (41)$$

$$\frac{n_1}{n_{H_2}} = \frac{S_{H_2 0} (S_{01} C + \bar{S}_{21} S_{02}) + S_{H_2 1} (A C - S_{02} \bar{S}_{20}) + S_{H_2 2} (S_{01} \bar{S}_{20} + \bar{S}_{21} A)}{D} \quad (42)$$

$$\frac{n_2}{n_{H_2}} = \frac{S_{H_2 0} (S_{02} B + S_{01} S_{12}) + S_{H_2 1} (S_{12} A + S_{02} \bar{S}_{10}) + S_{H_2 2} (A B - S_{01} \bar{S}_{10})}{D} \quad (43)$$

mit

$$A = \bar{S}_{0H_2} + S_{01} + S_{02} \quad (44)$$

$$B = \bar{S}_{1H_2} + S_{12} + \bar{S}_{10} + \frac{A_{eff}}{n_e} \quad (45)$$

$$C = \bar{S}_{2H_2} + \bar{S}_{20} + \bar{S}_{21} \quad (46)$$

$$D = A B C - A S_{12} \bar{S}_{21} - B S_{02} \bar{S}_{20} - C S_{01} \bar{S}_{10} - S_{01} S_{12} \bar{S}_{20} - S_{02} \bar{S}_{10} S_{21} \quad (47)$$

In den Abb. 6 - 8 sind die nach (41) - (43) berechneten Werte $\frac{n_0}{n_{\text{Hg}}}$, $\frac{n_1}{n_{\text{Hg}}}$ und $\frac{n_2}{n_{\text{Hg}}}$ als Funktion der Elektronentemperatur T_e aufgetragen. Parameter ist die relative Entleerung der Niveaus durch die Resonanzstrahlung, die durch den Ausdruck A_{eff}/n_e beschrieben wird. Zur Berechnung werden die Zahlenwerte für $S_{\text{Hg } 0}$, $S_{\text{Hg } 1}$, $S_{\text{Hg } 2}$, S_{12} und $\bar{S}_{21}$ aus ⁷⁹ übernommen. Für die unbekannten Raten S_{01} und $\bar{S}_{20}$ nehmen wir T_e -Verläufe an, die zu S_{12} proportional sind. Die absoluten Zahlenwerte variieren wir für die Rechnung in den Grenzen

$$\begin{aligned} S_{01} &= S_{12} \dots 10 \cdot S_{12} \\ S_{02} &= 0,1 \cdot S_{12} \dots S_{12} \end{aligned} \quad (43)$$

Die Rechnungen für beide Grenzwerte sind in den Abb. 6 - 8 jeweils mit angegeben.

Die Ratenkoeffizienten $\bar{S}_{ki}$ für Stöße zweiter Art berechnen wir mit Ausnahme von $\bar{S}_{21}$, der direkt aus ⁷⁹ übernommen wird, nach der Klein-Rosseland-Beziehung (vgl. z.B. ^{78,86,87}) zu

$$\bar{S}_{ki} = S_{ik} \cdot \frac{g_i}{g_k} \cdot \exp\left(\frac{U_{ik}}{k T_e}\right) \quad (49)$$

(g_i , g_k statist. Gewichte, U_{ik} Differenz d. Anregungsenergien).

Zusätzlich eingetragen ist jeweils die Boltzmann-Besetzung der Niveaus

$$\frac{n_i}{n_{\text{Hg}}} = \frac{g_i}{g_k} \cdot \exp\left(-\frac{U_i}{k T_e}\right) \quad (50)$$

die sich ergibt, wenn die Besetzung der ³P-Niveaus im thermischen Gleichgewicht mit den Elektronen steht.

Die Art der Darstellung, wie sie in den Abb. 6 - 8 gewählt wurde, veranschaulicht also gerade die Art und Größe einer eventuellen Abweichung der jeweiligen Besetzungsdichte von der Boltzmann-Besetzung und zeigt dabei auf, wie die

Variation einzelner Parameter diese Abweichung beeinflusst.

Wir betrachten zunächst das Niveau 6^3P_0 in Abb. 6. Hier, und entsprechend auch bei den beiden anderen Niveaus, liefert (41) für $A_{\text{eff}}/n_e \leq 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ gerade die Boltzmann-Besetzung (50). Für diese Parameterwerte steht das Niveau also im thermischen Gleichgewicht mit den Elektronen. Für größere A_{eff}/n_e -Werte hängt die Besetzung stärker vom Ratenkoeffizienten S_{01} , d.h. von der Kopplung zum Resonanzniveau ab, als für kleinere A_{eff}/n_e -Werte. Dieser Verlauf ist leicht verständlich, da mit wachsender Kopplung n_0 immer mehr durch die Emission der Resonanzlinie entvölkert wird. Interessant ist hier noch die Abhängigkeit vom Ratenkoeffizienten S_{02} , die allerdings nur schwach ist. Eine Verkleinerung des Ratenkoeffizienten S_{02} bewirkt bei konstanter Elektrodendichte und -temperatur eine verminderte Entleerung des Niveaus 6^3P_0 durch Elektronenstoß nach oben. Obwohl damit zunächst anschaulich eine Zunahme der Besetzungsdichte n_0 zu erwarten wäre (vgl. (34)), liefern die Rechnungen eine Abnahme der Besetzung. Wir schließen daraus, daß die Besetzung von 6^3P_0 durch den dazu inversen Prozeß mit Stößen zweiter Art ($\bar{S}_{20}$) den Einfluß der Entvölkerung überwiegt. Für nicht zu kleine A_{eff}/n_e wird n_0 also neben der direkten Anregung aus dem Grundniveau über das Niveau 6^3P_2 durch Stöße zweiter Art besetzt. Die Entleerung findet mit wachsender Kopplung S_{01} und wachsendem A_{eff}/n_e mehr und mehr über das Resonanzniveau und der von dort ausgehenden Strahlungsemission statt.

Die relative Besetzung des Resonanzniveaus 6^3P_1 in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur ist in Abb. 7 aufgetragen. Wie zu erwarten, geht hier der Parameter A_{eff}/n_e viel stärker ein als bei den anderen Niveaus. Die Änderung von S_{02} hat keinen Einfluß auf die Besetzung, das bedeutet, daß die Wechselwirkung zwischen 6^3P_0 und 6^3P_2 keinen Einfluß auf die Besetzung n_1 des Resonanzniveaus hat. Die Erhöhung der Ratenkonstanten S_{01} , also die Verstärkung der Wechselwirkung zwischen 6^3P_0 und 6^3P_1 , bewirkt nur bei relativ großen A_{eff}/n_e eine schwach erhöhte Besetzung n_1 .

Abb. 8 zeigt die Verläufe für das metastabile Niveau 6^3P_2 . Die Abhängigkeit von A_{eff}/n_e ist hier nur sehr gering. Bei einer Änderung von A_{eff}/n_e von 10^{-9} auf $10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ ändert sich n_2/n_{Hg} nur um einen Faktor 5. Auch von den Ratenkoeffizienten S_{01} , S_{02} ist n_2 nahezu unabhängig. Dies deutet darauf hin, daß n_2 nur schwach an die beiden anderen Niveaus gekoppelt ist. Der Grund dafür ist der relativ große Abstand der Anregungsenergie von 0,79 eV bzw. 0,54 eV zu diesen Niveaus.

Mit dieser Diskussion der Besetzungsdichten n_0 , n_1 und n_2 ist die Bilanz für die Gruppe Hg^* der 6^3P -Zustände abgeschlossen. Das wichtigste Ergebnis dieser Diskussion ist die Tatsache, daß alle drei Besetzungsdichten in Bereichen, in denen die Diffusion gegenüber den Elektronenstößen vernachlässigt werden kann, also bei nicht zu kleinen Entladungsströmen ($i_E > 100 \text{ mA}$), nur noch schwach von der Elektronendichte n_e abhängig sind. Die Besetzungsdichten hängen in diesem Bereich nicht von n_e allein ab, sondern von der auf die Elektronendichte bezogenen Übergangsrate der Emission der Resonanzlinie A_{eff}/n_e . Für Werte $A_{\text{eff}}/n_e < 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$, also für hohle Elektronendichten bzw. niedrige effektive Übergangswahrscheinlichkeiten, ist die Besetzung aller 6^3P -Zustände unabhängig von A_{eff}/n_e , und wir erhalten eine Boltzmannbesetzung dieser Niveaus. Die Abweichung von dieser Besetzung ist allein durch die Emission der Resonanzlinie bedingt.

Diese Gemeinsamkeiten der Dichteverläufe gestatten es, für die Besetzungsdichten der Gruppe Hg^* einen von der Elektronendichte unabhängigen gemeinsamen Ausdruck einzuführen

$$n_* = n_{\text{Hg}} \cdot f(T_e) \quad (i_E > 100 \text{ mA}), \quad (51)$$

der die Dichteverläufe der drei 6^3P -Niveaus pauschal beschreibt, und der es erlaubt, die Diskussion der Bildungsprozesse für das Hg_2^+ -Molekölion (vgl. Abschn. 3.3.3.) übersichtlicher zu gestalten. $f(T_e)$ ist dabei eine qualitative Zusammenfassung der in den Abb. 6 - 8 angegebenen Kurven. n_* ist also direkt proportional zur Neutralgasdichte n_{Hg} und mit der oben gemachten Einschränkung nahezu unabhängig von n_e .

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden aus der Absorption der Hg-Linien des sichtbaren Triplets die Besetzungsdichten der 6^3P -Zustände experimentell bestimmt. Diese werden wiederum zur Berechnung der Ratenkoeffizienten für die Hg_2^+ -Bildung benötigt. Im Hinblick auf diese Bestimmung soll an dieser Stelle eine quantitative Abschätzung der Besetzungsdichten durchgeführt werden, wie sie sich aus den oben durchgeführten Berechnungen ergibt.

In Tab. 1 sind die für eine Neutralgastemperatur von $T = 42^\circ \text{C}$ (entsprechend $n_{\text{Hg}} = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) und einen Entladungsstrom von 400 mA (entsprechend $n_e = 4,8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, vgl. 50) berechneten Besetzungsdichten zusammen mit der jewei-

ligen Boltzmannbesetzung angegeben.

Niveau	6^3P_0	6^3P_1	6^3P_2
n (berechnet) $[cm^{-3}]$	$3,95 \cdot 10^{11}$	$4,55 \cdot 10^{11}$	$11,6 \cdot 10^{11}$
n_B (Boltzmann) $[cm^{-3}]$	$16,3 \cdot 10^{11}$	$40,2 \cdot 10^{11}$	$36,4 \cdot 10^{11}$
n/n_B	0,24	0,11	0,32

Tab. 1: Vergleich der berechneten Werte der Besetzung der Hg 6^3P -Niveaus mit der Boltzmannbesetzung
(Verwendete Werte: $T_e = 1,1 \cdot 10^4$ K, vgl. 50,
 $A_{eff}/n_e = 2,6 \cdot 10^{-7} cm^3 sec^{-1}$, vgl. (39))

Für die unbekannten T_e -Verläufe der Ratenkoeffizienten S_{01} , S_{02} wurden folgende Annahmen gemacht: S_{01} ist um einen Faktor 2 höher als S_{12} (vgl. (28)). Der T_e -Verlauf von S_{01} ist proportional zu dem von S_{12} (vgl. 79). Diese Annahme gründet sich auf das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte σ_{01}/σ_{12} gemäß (29) und darauf, daß der Energieabstand zwischen 6^3P_0 und 6^3P_1 kleiner ist als der Abstand $6^3P_1 - 6^3P_2$. Der T_e -Verlauf von S_{02} wird mit dem von S_{12} identisch angenommen. Diese Werte gehen jedoch nicht kritisch in unsere Rechnungen ein, wie aus den Abb. 6 - 8 ersichtlich ist.

Die in Tab. 1 angegebenen Werte bestätigen die aus den Abb. 6 - 8 gewonnenen qualitativen Erkenntnisse: Die Besetzungsdichte des Niveaus 6^3P_2 , das weitgehend von den beiden anderen Niveaus entkoppelt ist, kommt der Boltzmannbesetzung am nächsten. Das Resonanzniveau, das durch die Emission der Resonanzlinie am stärksten beeinflusst wird, weicht auch am stärksten von der Boltzmannbesetzung ab.

3.2.2. Die hochangeregten Zustände des Quecksilbers

Für alle hochangeregten Niveaus Hg ** des Quecksilbers können wir nach 65,79 die direkte Anregung aus dem Grundzustand gegenüber der Stufenanregung aus den Hg ** -Niveaus vernachlässigen. Die Besetzungsdichten n_3 und n_4 dieser Hg - Zustände unterscheiden sich in unserer Bilanz also nur hinsichtlich der Verlustprozesse.

Wir betrachten zunächst nur die metastabilen Niveaus mit der Besetzungsdichte n_3 . Dabei berücksichtigen wir als Verlustprozeß nur Stöße zweiter Art und den Ionenmolekülbildungsprozeß (2) und erhalten so:

$$n_3 = \frac{n_e (n_0 S_{03} + n_1 S_{13} + n_2 S_{23})}{n_e (\bar{S}_{30} + \bar{S}_{31} + \bar{S}_{32}) + n_{Hg} R_{3Hg}} \quad (52)$$

Wir vereinfachen nun (52) insoweit, als wir die Ratenkoeffizienten für die Stufenanregung gleichsetzen, was nach den in ⁷⁹ angegebenen Werten gerechtfertigt ist:

$$S_{*3} = S_{03} \approx S_{13} \approx S_{23} \quad (53)$$

Nach (49) sind dann auch die Ratenkoeffizienten für Stöße zweiter Art identisch

$$\bar{S}_{3*} = \bar{S}_{30} \approx \bar{S}_{31} \approx \bar{S}_{32} \quad (54)$$

Wir erhalten mit (41) - (43)

$$n_3 = \frac{n_e S_{*3}}{n_e \bar{S}_{3*} + n_{Hg} R_{3Hg}} \cdot n_{Hg} \cdot f(T_e) \quad (55)$$

Der Quotient der Stoßraten $S_{*3}/\bar{S}_{3*}$ ist nach (49) bei gegebener Anregungsenergie nur von der Elektronentemperatur T_e abhängig. Bei Vernachlässigung der Ionenmolekülbildung wird n_3 unabhängig von n_e mit der in 3.2.1. für $f(T_e)$ gemachten Einschränkung. Sind dagegen die Verluste durch Stöße zweiter Art klein, so ist n_3 direkt proportional zu n_e .

Um die Besetzungsdichte quantitativ abschätzen zu können, müssen wir die Anregungsenergien der in Frage kommenden metastabilen Niveaus kennen. LICHTEN ⁸⁸ gibt einen metastabilen Zustand mit der Elektronenkonfiguration $5d^9 6s^2 6p^3 \ ^3D_3$ bei 9,05 eV an und schließt die Existenz höherer metastabiler Zustände nicht aus. LEARNER u. MORRIS ⁸⁹ geben eine Reihe von neuen Niveaus an, darunter zwei bei 9,76 eV ($5d^9 6s^2 6p^1 \ ^1D_2$) und 9,94 eV ($5d^9 6s^2 6p^1 \ ^1F_3$), denen keine optischen

Übergänge zuzuordnen sind. Wir können also mit metastabilen Niveaus bei Anregungsenergien zwischen 9 und 10 eV rechnen. Für diese Anregungsenergien erhalten wir aus (55) mit $T_e = 10^4$ K und unter der Annahme $n_e S_3 \approx n_{\text{Hg}} R_{3\text{Hg}}$ d.h. daß beide Verlustprozesse auftreten,

$$n_3 \approx 0,01 \cdot n_* . \quad (56)$$

Dies entspricht in etwa 20 % der für diese Niveaus errechneten Boltzmannbesetzung. In der Praxis dürfte die tatsächliche Besetzung noch tiefer liegen, da man annehmen kann, daß, ebenso wie bei den $\text{Hg}^{3\text{P}}$ -Niveaus, Wechselwirkungen mit energetisch benachbarten strahlenden Niveaus zu einer verstärkten Entleerung führen.

Für die Berechnung der Dichte n_4 der hochangeregten optischen Niveaus betrachten wir als Erzeugungsprozeß wiederum ausschließlich Stufenanregung. Bei den Verlusten können wir neben der optischen Entleerung alle anderen Prozesse vernachlässigen, da die von diesen Niveaus ausgehenden Linien in der Regel optisch dünn sind. Wir erhalten so, indem wir (53) sinngemäß anwenden:

$$n_4 = n_e S_{*4} \tau_4 n_{\text{Hg}} f(T_e) \quad (57)$$

(τ_4 optische Lebensdauer der Niveaus).

n_4 ist also direkt proportional zur Neutralgasdichte n_{Hg} und zur Elektronendichte n_e . Der Proportionalitätsfaktor ist wiederum T_e -abhängig.

Für $T = 40^\circ \text{C}$, $i_E = 400$ mA erhalten wir nach ⁵⁰ $T_e = 10^4$ K, $n_e = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Mit $S_{*4} = 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ nach ⁷⁹ und $\tau_4 = 10^{-8} \text{ sec}$ nach ⁹⁰ ergibt sich die quantitative Besetzung zu

$$n_4 = 5 \cdot 10^{-6} n_* . \quad (58)$$

Die strahlenden Niveaus sind also außerordentlich gering besetzt. Die sich für diese Niveaus berechnende Boltzmannbesetzung liegt um einen Faktor 10^4 höher. Die mit optisch dünnen Linien strahlenden Niveaus sind also weit entfernt von einem Gleichgewicht mit dem Elektronengas.

3.2.3. Das Resonanzniveau 6^1P_1

Der Singulett-Term 6^1P_1 mit einer Anregungsenergie von 6.70 eV, der das Ausgangsniveau der Resonanzlinie 1849 Å ist (vgl. Abb. 5), wurde in der bisherigen Bilanz nicht betrachtet. Aus der Literatur ist bisher keine Bilanz für dieses Niveau bekannt. Wir wollen anhand des vorliegenden Materials die Besetzung abschätzen, um zu sehen, inwieweit dieses Niveau bei der Diskussion der Ionenbildungsprozesse gesondert betrachtet werden muß.

Das Niveau wird direkt vom Grundzustand aus angeregt, die Stoßrate beträgt bei $T_e = 10^4$ K nach ⁷⁹ $S = 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$. Übergänge durch Elektronenstöße zu und von den 6^3P -Niveaus sind mit großer Wahrscheinlichkeit gegen die Übergänge ins Grundniveau vernachlässigbar ⁶⁵. Als Verluste kommen Stöße zweiter Art und optische Entleerung in Betracht. Nach (49) erhalten wir für die Stöße zweiter Art eine Stoßrate von $\bar{S} = 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$. Für den optischen Übergang müssen wir wiederum die starke Selbstabsorption der Resonanzlinie berücksichtigen. Da die Hyperfeinstruktur der Linie 1850 Å nicht bekannt ist, kann der escape factor nicht bestimmt werden. Wir übernehmen von der Resonanzlinie 2537 Å als untere Grenze: $g = 10^{-3}$ (vgl. Abschn. 4.5.). Mit der in ⁹¹ angegebenen optischen Lebensdauer $\tau = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$ erhalten wir $A_{\text{eff}} = 7,7 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$. Wir können in diesem Fall also trotz der starken Selbstabsorption die Stöße zweiter Art gegenüber dem optischen Übergang ins Grundniveau vernachlässigen. Es gilt also

$$n(6^1P_1) = \frac{n_e n_H S}{A_{\text{eff}}} \quad (59)$$

und mit den angegebenen Zahlenwerten

$$n(6^1P_1) = 6,5 \cdot 10^{-6} n_{Hg} . \quad (60)$$

Im Vergleich dazu erhalten wir mit den in 3.2.1. angegebenen Daten für das Niveau 6^3P_1 :

$$n(6^3P_1) = n_1 = 1,2 \cdot 10^{-3} n_{Hg} , \quad (61)$$

also eine ca. 200fach stärkere Besetzung für das Resonanzniveau des Triplett-systems.

Ein Beweis für die quantitative Gültigkeit der obigen Rechnung ist folgender: In ^{92,93} wird für das Verhältnis der Ausstrahlung bei 2537 Å und 1849 Å experimentell gefunden

$$I(2537 \text{ Å}) : I(1849 \text{ Å}) \approx 10 : 1. \quad (62)$$

Mit der allgemein gültigen Beziehung

$$I \sim A_{\text{eff}} \cdot n \quad (63)$$

(n Besetzungsdichte des strahlenden Niveaus)

erhalten wir

$$\frac{n(6^3P_1)}{n(6^1P_1)} = \frac{I(2537) \cdot A_{\text{eff}}(1849)}{I(1849) \cdot A_{\text{eff}}(2537)} \approx 60 \quad (64)$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit dem Verhältnis aus (60), (61).

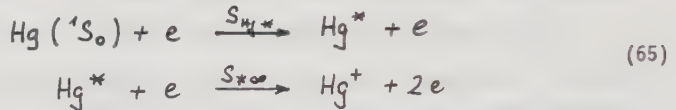
Ein Vergleich der Besetzungsdichte des Niveaus 6^1P_1 (59) mit der Besetzungsdichte n_4 der hochangeregten optischen Niveaus (57) zeigt, daß die Abhängigkeit von den Parametern Elektronendichte n_e und Neutralgasdichte n_{Hg} in beiden Fällen qualitativ die gleiche ist. Da für die weitere Diskussion nur qualitative Dichteverläufe interessieren, wird die Besetzungsdichte des Singulett-Resonanzniveau 6^1P_1 im folgenden wie die Dichte n_4 der hochangeregten Niveaus behandelt.

Interessant ist hier der Unterschied in der n_e -Abhängigkeit der beiden Resonanz-niveaus 6^1P_1 und 6^3P_1 : Das Niveau im Singulettssystem (6^1P_1) ist direkt proportional zur Elektronendichte n_e , während das Triplett-niveau (6^3P_1) nur schwach von n_e abhängt.

3.3. Die Erzeugungsprozesse für die Ionen

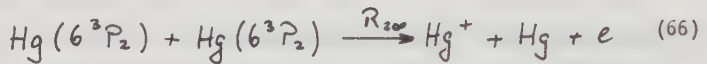
3.3.1. Das Atomion Hg^+

Die Elektronenstoßionisierung des Quecksilberatoms geht nach ⁶⁵ ausschließlich als Stufenprozeß vor sich:



mit Hg^* nach 3.2.1.

Daneben wird in ⁹⁴ auch der Atom-Atom-Stoß



als Ionisierungsprozeß vorgeschlagen. Der Ratenkoeffizient wird dabei mit $R_{2\infty} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ angegeben. Zur Berechnung wird ein Wirkungsquerschnitt ($\sigma = 10^{-14} \text{ cm}^2$) verwendet, der aus Messungen an einem Neon-Niedervoltbogen ⁹⁵ stammt. Dort wird der zu (66) analoge Prozeß als dominierender Ionisierungsprozeß gefunden. Die Molekülionenbildung wurde dabei nicht näher untersucht. Sicher ist jedoch, daß der zu (66) analoge Prozeß in Edelgasen auftritt ⁹⁶⁻¹⁰⁰.

Mit (65), (66) erhalten wir für die Neuerzeugung

$$q(r) = n_e(r) \cdot n_{H^*}(r) \cdot S_{* \infty} + n_{H^*}^2(r) \cdot R_{* \infty} \quad (67)$$

wobei jetzt alle Dichten radial abhängig zu sehen sind:

$$n_i(r) = n_i \cdot f_i(r). \quad (68)$$

Mit (24), (51) ergibt sich der ambipolare Ionenstrom zu

$$j_a(\text{Hg}^+) = c_1 S_{* \infty} n_e n_{H^*} f(T_e) + c_2 R_{* \infty} n_{H^*}^2 f^2(T_e). \quad (69)$$

Der ambipolare Diffusionsstrom $j_a(\text{Hg}^+)$ der Atomionen setzt sich also bei Vorliegen beider Erzeugungsprozesse (65) und (66) aus einem Elektronendichte-abhängigen und einem -unabhängigen Anteil zusammen. Die darin auftretenden Koeffizienten berechnen sich dabei zu

$$C_1 = \frac{1}{R} \int_0^R r \cdot f_e(r) \cdot f_x(r) \cdot dr \quad (70)$$

$$C_2 = \frac{1}{R} \int_0^R r \cdot f_x^2(r) \cdot dr \quad (71)$$

Wie schon in 3.2. angedeutet, sind die Radialprofile $f_i(r)$ nicht unabhängig vom Entladungsstrom, so daß die Koeffizienten c_1, c_2 in Strenge keine Konstanten, sondern stromabhängig sind. Wie wir später sehen, ist die Änderung aber für diese qualitative Diskussion nicht von Bedeutung.

Aus der Messung der Effusionsströme (Abb. 3) wissen wir, daß $j_a(\text{Hg}^+)$ nahezu linear mit dem Entladungsstrom ansteigt. Andererseits ist nach ⁵⁰ die Elektronendichte n_e streng proportional zum Entladungsstrom, d.h. $j_a(\text{Hg}^+)$ steigt proportional zu n_e an. Das bedeutet, daß in (69) der von n_e unabhängige zweite Summand auf der rechten Seite vernachlässigbar ist. Wir können also die Elektronenstoßionisierung als alleinigen Erzeugungsprozeß für das Atomion Hg^+ in Betracht ziehen. Der ambipolare Strom wird dann zu

$$j_a(\text{Hg}^+) = c_1 S_{\infty} n_e n_{\text{Hg}} f(T_e) \quad (72)$$

Bei der Diskussion der Bildungsprozesse für das Molekülion Hg_2^+ sind, wie bereits eingangs erwähnt, auch Anlagerungsprozesse von Atomionen an Neutralteilchen zu berücksichtigen. Wir müssen daher auch für das Atomion, wie für die angeregten Zustände, eine vollständige Bilanz erstellen. Da wir die Volumenrekombination sicher ausschließen können, kommt als Verlustprozeß nur die ambipolare Diffusion in Betracht. Mit Annahme einer Besselverteilung und

$$D_a = b_+ U_e \quad (73)$$

(U_e Voltäquivalent von T_e , b_+ Beweglichkeit nach (13))

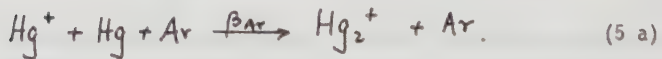
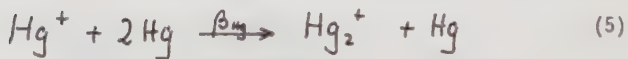
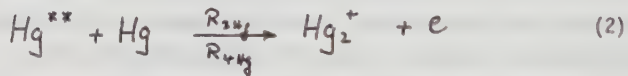
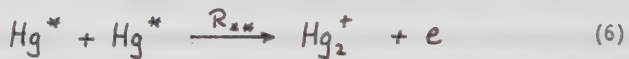
erhalten wir entsprechend (65)

$$n_+ = \frac{S_{\infty} n_e n_{Hg} f(T_e)}{\frac{z_+^4}{R^2} U_e b_+} \quad (74)$$

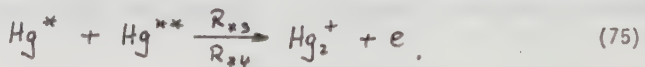
Die Dichte der Atomionen Hg^+ ist also direkt proportional zur Elektronendichte n_e und zur Neutralgasdichte n_{Hg} . Daneben besteht eine Abhängigkeit von der Elektronentemperatur, die durch die Terme U_e , $f(T_e)$ und S_{∞} beschrieben wird.

3.3.2. Das Molekölion Hg_2^+

Für die Erzeugung des Molekölions Hg_2^+ kommen zunächst die bereits eingangs diskutierten Prozesse in Betracht:



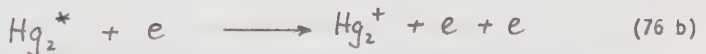
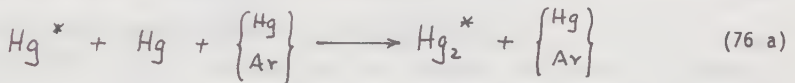
Ein weiterer möglicher Prozeß ist die excited-pair-Ionisierung (6), wobei jetzt einer der Stoßpartner ein hochangeregtes Hg^{**} ist:



Dieser Prozeß ist aus folgenden Gründen unwahrscheinlich gegenüber den oben angegebenen:

Nach (56), (58) sind die Dichten für Hg^{**} vernachlässigbar gegen die mittlere Besetzungsdichte des Triplets n_{**} . (75) fällt daher gegenüber (6) nur dann ins Gewicht, wenn die Ratenkoeffizienten R_{w3} bzw. R_{w4} einige Zehnerpotenzen größer sind als R_{w**} . Für Prozesse, bei denen die Summe der Anregungsenergien der Stoßpartner größer ist als die Ionisierungsenergie des Hg-Atoms (10.43 eV), ist aber die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß das Stoßprodukt sofort dissoziiert. Die Ausbeute an gebundenen Zuständen Hg_2^+ wird also mit zunehmender Anregungsenergie abfallen und damit auch der Ratenkoeffizient. Die kleinstmögliche Energie der beiden Stoßpartner im Prozeß (75) liegt bei 11.37 eV (vgl. Abb. 5), also ca. 0,95 eV über der Ionisierungsgrenze des Hg. Wir können daher sicher annehmen, daß der Ratenkoeffizient gegenüber dem der Reaktion (6) verschwindet. Wegen der kleineren Dichte n_3 bzw. n_4 gegenüber n_{**} ist dann auch der Prozeß (75) selbst gegenüber (6) vernachlässigbar.

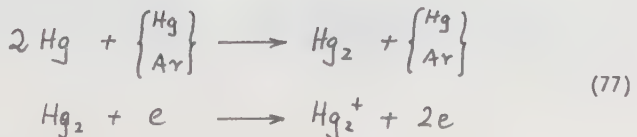
Als ein weiterer Hg_2 -Bildungsprozeß ist die Erzeugung eines angeregten Hg-Moleküls mit anschließender Ionisierung möglich:



Über den Molekülbildungsprozeß (76 a) wurde in der Literatur schon mehrfach berichtet (vgl. z.B. ^{101,102}). Das angeregte Molekül hat eine Bindungsenergie von ca. 1 eV ¹⁰³. Die dabei auftretenden angeregten Molekülzustände 31_u bzw. $^30_u^-$ gehen unter Bandenemission bei 3350 Å bzw. 4850 Å in den schwach gebundenen Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ über ¹⁰²⁻¹⁰⁵. Diese Bandenemission konnte an unseren Entladungen nicht nachgewiesen werden (verwendeter Multiplier EMI 9558 QB mit gekühlter S20-Kathode).

Hg_2 liegt also in unseren Entladungen sicher nicht in größeren Mengen vor. Damit wird auch der Prozeß (76 b) gegenüber den eingangs erwähnten unwahrscheinlich.

Auch der Prozeß



scheidet aus, da Hg_2 im Grundzustand nur schwach gebunden ist ($\approx 0,07$ eV) und daher bei Stößen mit Neutralteilchen sofort dissoziiert.

Schreiben wir nun die Neuerzeugung für die möglichen Prozesse an, so erhalten wir entsprechend (6), (2), (5) und (5 a)

$$\begin{aligned}
 q_{\text{Hg}_2^+}(r) &= R_{xx} \cdot n_x^2(r) & (\text{I}) \\
 &+ R_{3\text{Hg}} \cdot n_3(r) \cdot n_{\text{Hg}} + R_{4\text{Hg}} \cdot n_4(r) \cdot n_{\text{Hg}} & (\text{II}) \\
 &+ \beta_{\text{Hg}} \cdot n_{\text{Hg}}^2 \cdot n_+(r) & (\text{III}) \\
 &+ \beta_{Ar} \cdot n_{\text{Hg}} \cdot n_{Ar} \cdot n_+(r) & (\text{IV})
 \end{aligned} \tag{78}$$

Damit sind alle in unseren Entladungen möglichen Bildungsprozesse für das Ionenmolekül Hg_2^+ erfaßt und können nun mit dem Experiment verglichen werden.

3.3.3. Vergleich der berechneten Ionenstromverhältnisse mit dem Experiment

Nachdem nun die Ansätze für die Bildungsprozesse der Ionen Hg^+ und Hg_2^+ in mathematischer Form vorliegen, können wir untersuchen, inwieweit die einzelnen Prozesse in unseren Entladungen zur Molekülbildung beitragen. Wir gehen dabei so vor, daß wir jeden einzelnen Prozeß daraufhin überprüfen, ob er die von uns gemessenen Abhängigkeiten des Ionenstromverhältnisses vom Entladungsstrom und der Neutralgasdichte erklären kann.

Wir untersuchen zunächst die Anlagerungsprozesse im Dreierstoß. Für den Dreierstoß mit Quecksilber als Stoßpartner (78, III) erhalten wir mit (72) und (74) für das Ionenstromverhältnis :

$$\alpha = \frac{j_a[\text{Hg}_2^+]}{j_a[\text{Hg}^+]} = \frac{\beta_{\text{Hg}} \cdot n_{\text{Hg}} \cdot n_{\text{Hg}}}{\frac{2U^2}{R^2} U_e \cdot b_+} \tag{79}$$

Hier, wie auch weiterhin nehmen wir an, daß die normierten Radialprofile aller Stoßpartner gleich sind und somit auch die analog zu (70) zu berechnenden Koeffizienten. Diese werden hier und im weiteren nicht mehr mitgeschrieben, solange keine quantitativen Aussagen gemacht werden.

Der Verlauf von α ist quadratisch in n_{Hg} und unabhängig von n_e , also vom Entladungsstrom. Die schwache Änderung von U_e mit dem Entladungsstrom⁵⁰ können wir dabei unberücksichtigt lassen, sie kann auf keinen Fall den zum Entladungsstrom reziproken Abfall von α erklären, den wir gemessen haben (Abb. 2). Prozeß (5) scheidet daher aus.

Analog erhalten wir für den Anlagerungsprozeß (5 a) mit Argon als Stoßpartner (78, IV):

$$\alpha = \frac{j_a [Hg_2^+]}{j_a [Hg^+]} = \frac{\beta_{Ar} \cdot n_{Hg} \cdot n_{Ar}}{\frac{2,4^2}{R^2} \cdot U_e \cdot b_r} \quad (80)$$

Auch dieser Ausdruck ergibt einen vom Entladungsstrom unabhängigen Verlauf für α . Dies entspricht nicht dem experimentellen Ergebnis, somit scheiden beide Anlagerungsprozesse für die Molekülonenbildung aus.

Für den Prozeß der assoziativen Ionisierung erhalten wir mit (55), (57) und (78, II)

$$\alpha = \frac{R_{3Hg} \cdot S_{*3} \cdot n_{Hg}}{S_{\infty} (n_e \bar{S}_{3*} + n_{Hg} R_{3Hg})} + \frac{R_{4Hg} \cdot n_{Hg} \cdot S_{*4} \cdot r_4}{S_{\infty}} \quad (81)$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite von (81) entspricht wiederum wegen der fehlenden n_e -Abhängigkeit nicht den gemessenen Verläufen. Die assoziative Ionisierung mit Stoßpartnern, die nicht metastabil sind, scheidet daher für den Molekülonenbildungsprozeß aus.

Das erste Glied von (81) entspricht nur dann den gemessenen Verläufen, wenn gilt

$$n_e \bar{S}_{3*} \gg n_{Hg} R_{3Hg}, \quad (82)$$

d.h. wenn die Ionenmolekülbildung gegenüber den Elektronenstößen vernachlässigbar ist. Mit (49) und $T_e = 10^4$ K, $n_e = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich

$$R_{3Hg} \ll 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (83)$$

Nach 10^6 liegen alle bisher bekannten Ratenkoeffizienten im Bereich $10^{-9} - 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$. Ein Ratenkoeffizient nach (83) ist daher unwahrscheinlich. Wir schließen daraus, daß der Prozeß der homonuklearen assoziativen Ionisierung in unseren Entladungen nicht stattfindet.

Wir betrachten schließlich den Prozeß der "excited-pair"-Ionisierung (6). Mit (78, I) und (51) ergibt sich

$$\alpha = \frac{j_a [Hg_2^+]}{j_a [Hg^+]} = \frac{R_{**} \cdot n_{Hg}}{S_{**\infty} \cdot n_e} f(T_e) \quad (84)$$

Dieser Prozeß ist der einzige, der den gemessenen Verlauf von α (Abb. 2 - 4) ohne Einschränkungen richtig wiedergibt, d.h. die excited-pair-Ionisierung (6) muß als der dominierende Bildungsprozeß für das Molekülion Hg_2^+ angesehen werden.

Wir können nämlich in erster Näherung annehmen, daß $f(T_e)$ und der Ratenkoeffizient der Stufenionisierung $S_{**\infty}$ die gleiche T_e -Abhängigkeit zeigen, also

$$\frac{f(T_e)}{S_{**\infty}} = \text{const.} \quad (85)$$

und erhalten, wenn wir wieder die normierten Radialverläufe der Ausgangsstoßpartner als identisch ansehen

$$\alpha = \text{const.} \cdot R_{**} \cdot \frac{n_{Hg}}{n_e}. \quad (86)$$

Nach ⁵⁰ ändert sich n_e im untersuchten Bereich nur schwach mit der Neutralgasdichte n_{Hg} . R_{**} ist im Intervall 20 - 80 °C sicher nur sehr schwach temperaturabhängig. Wir erhalten also einen Verlauf

$$\alpha \sim n_{Hg} \quad (i_E = \text{const}). \quad (87)$$

Andererseits ist nach ⁵⁰ n_e streng proportional zum Entladungsstrom i_E , und es ergibt sich

$$\alpha \sim \frac{1}{i_E} \quad (n_{Hg} = \text{const}). \quad (88)$$

(87), (88) geben also den in Abschn. 2.3. empirisch gefundenen Verlauf

$$\alpha = 1,8 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{n_{Hg}}{i_E} \quad [A \text{ cm}^3] \quad (21)$$

richtig wieder.

3.3.4. Möglichkeiten der Bestimmung der Ratenkoeffizienten der Molekülonenbildung

Wir haben in den vorausgehenden Abschnitten anhand von qualitativen Diskussionen die excited-pair-Ionisierung (6) als den in unseren Entladungen einzig relevanten Bildungsprozeß für das Molekülion Hg_2^+ ermittelt. Das weitere Ziel dieser Arbeit besteht darin, die einzelnen Ratenkoeffizienten R_{**} für diesen Bildungsprozeß quantitativ anzugeben.

Bei der Berechnung der Ratenkoeffizienten liegt es nahe, von der Beziehung (84) auszugehen. Neben den Meßwerten für das Ionenstromverhältnis α benötigt man dabei die Elektronendichten n_e , die aus der Literatur ⁵⁰ wohl bekannt sind. Die Stoßrate für die Stufenionisierung kann ebenso wie die zur Berechnung von $f(T_e)$ nach (41) - (43) benötigten Ratenkoeffizienten prinzipiell aus ⁷⁴ übernommen werden. Wie sich bei dem Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Besetzungsdichten (vgl. Abschn. 4.6.) zeigt, ist die Berechnung von $f(T_e)$ anhand der in ⁷⁴ angegebenen Daten jedoch so ungenau, daß dieser Weg der Berechnung der Ratenkoeffizienten R_{**} von vornherein mit sehr großen

Unsicherheiten behaftet ist. In der Tat sind in ⁷⁹ die Daten mit Unsicherheiten bis zu einem Faktor 10 angegeben (vgl. die Legende zu Fig. 13 in ⁷⁹).

Um diese Schwierigkeiten bei der Berechnung von $f(T_g)$, also letztlich bei der Berechnung der Besetzungsdichten n_{**} , zu umgehen, bestimmen wir die Ratenkoeffizienten R_{**} direkt aus der Beziehung für die Neuerzeugung:

$$q_{Hg^+}(r) = R_{**} \cdot n_{**}^2(r). \quad (78, I)$$

Wir gehen von experimentell bestimmten Besetzungsdichten n_{**} der $3p$ -Niveaus und deren gemessenen Radialverläufen aus. Da andererseits die Neuerzeugung $q(r)$ über die integrale Beziehung

$$j_{e, Hg^+}(r_0) = \frac{1}{r_0} \int_0^{r_0} r \cdot q(r) \cdot dr \quad (24)$$

mit unseren Meßwerten für das Ionenstromverhältnis α verknüpft ist, besteht hiermit die Möglichkeit, die unbekannten Ratenkoeffizienten R_{**} zu ermitteln.

Wir werden daher als nächsten Schritt die Besetzungsdichte n_{**} , d.h. n_0 , n_1 und n_2 , der Hg $3p$ -Niveaus in Abhängigkeit vom Entladungsstrom i_E und der Neutralgasdichte n_{Hg} experimentell bestimmen.

4. Messung der Besetzungsdichten für die 6^3P -Zustände

4.1. Experimentelles

Wir bestimmen die Besetzungsdichte der Niveaus 6^3P_0 , 6^3P_1 und 6^3P_2 aus der Absorption der auf ihnen endenden Hg-Linien $4047 \text{ \AA}$, $4358 \text{ \AA}$ und $5461 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 5).

Unser Verfahren unterscheidet sich dabei von dem von KOEDAM und KRUIHOF ¹⁰³ bereits früher angewendeten dadurch, daß dort das Absorptionslinienprofil, das in diesem Verfahren explizit eingeht, ohne vorherige experimentelle Überprüfung als Dopplerprofil angenommen wird. In dieser Arbeit gehen wir dagegen von einem experimentell gesicherten Voigt-Profil aus.

Wir verwenden als Absorber ein Entladungsgefäß aus Quarz (Abb. 9), dessen Geometrie im wesentlichen mit der des Rohres übereinstimmt, das wir zur Messung der Effusionsströme verwendet haben. Anstelle der Effusionsdüse ist an beiden Seiten je eine evakuierte Küvette mit Suprasilfenstern aufgesetzt. Das gesamte Entladungsgefäß ist von einem Messingmantel umhüllt, der an einem Thermostaten angeschlossen ist. Da die Wandtemperatur somit gleich ist der Temperatur des Thermostaten, erübrigt sich ein Kühlfinger zur Einstellung des Hg-Dampfdruckes. Das Entladungsgefäß wurde vor der Füllung bei $T = 600^\circ\text{C}$ auf einen Enddruck von $< 10^{-5}$ Torr gepumpt. Nach der Füllung mit 30 mg Hg und 3 Torr Reinstargon wurde das Entladungsgefäß von der Pumpe abgeschmolzen.

Der Versuchsaufbau zur Messung der Transmission ist in Abb. 10 skizziert. Aus einer Quelle Q wird ein paralleles Lichtbündel mit einem Strahldurchmesser von $d = 2 \text{ mm}$ ausgeblendet. Dieses Lichtbündel wird von einem Chopper moduliert und mit einem Interferenzfilter (Halbwertsbreite $100 \text{ \AA}$) der zu untersuchenden Wellenlänge monochromatisiert. Nach Durchgang durch das Entladungsgefäß A geht die Strahlung wiederum durch ein Interferenzfilter und wird mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (Typ RCA 1P28) aufgefangen. Gemessen wird schließlich mit einem phasenempfindlichen Meßsystem (Fa. Brookdeal Typ 411) bei der Frequenz des Choppers ($\nu = 60 \text{ Hz}$).

Für die Messung der Radialverläufe wird anstelle des Entladungsrohres in Abb. 9 ein etwas verändertes Rohr benutzt, wie es in Abb. 11 dargestellt ist. Der Unterschied besteht in der Anordnung der Fenster (end-on) und der Elektroden. Die Länge dieses Rohres wurde auf $l = 12 \text{ cm}$ (Fenster - Fenster) ver-

kürzt, um das Meßsignal durch die Absorption nicht zu stark zu schwächen. Dieser end-on-Absorber wird bei der Messung auf einem Verschiebereiter montiert, der starr mit einem Potentiometer gekoppelt ist. Die Transmission wird dann als Funktion des Radius mit einem x-y-Schreiber registriert. Vor jeder Messung wird die radiale Abhängigkeit der Transmission der Fenster gemessen ($i_E = 0$), um den Einfluß eines eventuellen Hg-Beschlages der Fenster zu eliminieren.

Als Strahlungsquelle Q verwenden wir in beiden Fällen Entladungen, die jeweils mit der absorbierenden Entladung A identisch sind. Das hat folgenden Grund: Die Messung wird um so empfindlicher, je besser die Absorptionslinienbreite mit der Linienbreite des eingestrahlten Lichtes übereinstimmt. Die Absorptionslinienbreiten in unseren Entladungen liegen in der Größenordnung von einigen 10^{-2} Å. Es stehen keine Filter zur Verfügung, die aus Kontinuumslichtquellen Linienbreiten solcher Größenordnung ausfiltern könnten. Wir verwenden daher Linienstrahler, die gerade Linienbreiten dieser Größenordnung aufweisen.

Bei der Messung werden beide Entladungen jeweils auf gleicher Temperatur gehalten. Die Strahlungsquelle Q wird dabei konstant mit 400 mA betrieben. Der Strom im Absorber A wird von 0 - 1500 mA variiert. Die Ergebnisse der side-on-Messungen der Transmission sind in den Abb. 12 - 14 für die einzelnen Wellenlängen für jeweils vier verschiedene Wandtemperaturen aufgetragen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen war dabei besser als 5 %.

Für alle drei betrachteten Wellenlängen ergibt sich qualitativ der gleiche Verlauf der Transmission mit dem Entladungsstrom. Bei niedrigen Temperaturen (10 °C, 32 °C) geht die Transmission bei relativ kleinen Entladungsströmen von ca. 50 - 100 mA durch ein Minimum, um dann wieder mit dem Entladungsstrom anzusteigen. Bei höheren Temperaturen verschwindet dieses Minimum und wir erhalten einen monoton fallenden Verlauf der Transmission mit dem Entladungsstrom.

4.2. Zusammenhang zwischen Besetzungsdichte und Transmission

Wir wollen nun den analytischen Zusammenhang zwischen der gemessenen Transmission und der zu bestimmenden Besetzungsdichte in der Entladung ableiten. Wir schließen uns dabei eng an das in ¹⁰⁸ benutzte Verfahren an, verwenden aber, wie bereits erwähnt, ein Linienprofil, das wir unserem Experiment entnehmen.

Bei einem parallelen Lichtbündel der Frequenz ν gilt (vgl. z.B. ¹⁰⁸⁻¹¹⁰) für den Zusammenhang zwischen Strahldichte ρ und Intensität I die Beziehung

$$\rho(x, \nu) \cdot d\nu = \frac{1}{c} I(x, \nu) d\nu \quad (89)$$

(c Lichtgeschwindigkeit).

Durchläuft dieses Lichtbündel eine absorbierende Schicht der Dicke dx , so erhält man für die Abnahme der Intensität:

$$-d\{I(\nu, x) d\nu\} = n(\nu) \cdot \rho(\nu, x) \cdot B_{1 \rightarrow 2} \cdot h\nu \cdot d\nu dx \quad (90)$$

($n(\nu)$ Dichte der absorb. Atome, $B_{1 \rightarrow 2}$ Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit der Absorption, h Plancksches Wirkungsquantum).

Hierbei ist die stimulierte Emission vernachlässigt. Nach Definition ist der Absorptionskoeffizient

$$-k(\nu) = \frac{1}{I(\nu, x) \cdot d\nu} \cdot \frac{d\{I(\nu, x) d\nu\}}{dx} \quad (91)$$

Aus (89) - (91) folgt somit

$$k(\nu) d\nu = \frac{h\nu}{c} n(\nu) B_{1 \rightarrow 2} d\nu. \quad (92)$$

Mit der Mittelung (vgl. Anhang A)

$$\int_0^{\infty} n(\nu) \cdot \nu \cdot d\nu = \nu_0 \cdot N \quad (93)$$

und der Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeit $B_{1 \rightarrow 2}$ im Bereich der Spektrallinie konstant ist

$$B_{1 \rightarrow 2} = \text{const.} \quad (94)$$

erhalten wir schließlich durch Integration

$$\int_0^{\infty} k(\nu) d\nu = \frac{h \nu_0}{c} N B_{1 \rightarrow 2} \quad (95)$$

und weiter

$$\int_0^{\infty} k(\nu) d\nu = \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \cdot A_{2 \rightarrow 1} \cdot N \quad (96)$$

(g_1, g_2 statist. Gewichte der Niveaus, $A_{2 \rightarrow 1}$ Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission, λ_0 Wellenlänge im Linienzentrum).

Andererseits ist

$$k(\nu) = k \cdot P(\nu) \quad (97)$$

mit dem normierten Absorptionslinienprofil $P(\nu)$ mit

$$\int_0^{\infty} P(\nu) d\nu = 1. \quad (98)$$

Aus (96), (97) erhält man schließlich für den Absorptionskoeffizienten

$$k(\nu) = \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \cdot A_{2 \rightarrow 1} \cdot N \cdot P(\nu). \quad (99)$$

Der Absorptionskoeffizient ist also bei gegebenem Linienprofil $P(\nu)$ direkt proportional zur Dichte N der absorbierenden Atome. In unserem Fall also je nach Wellenlänge zu n_0, n_1 bzw. n_2 .

Da die zu untersuchenden Besetzungsdichten nicht über den Radius konstant sind, ist auch der Absorptionskoeffizient radial abhängig. Mit den in Abb. 9 angegebenen Koordinaten gilt

$$N = N_0 \cdot f(x) \quad (100)$$

(N_0 Dichte in der Achse)

und somit auch

$$k(v, x) = k(v) \cdot f(x). \quad (101)$$

Für die Berechnung verwenden wir jetzt im Gegensatz zu früheren Annahmen ein parabolisches Profil

$$f(x) = 1 - \left(\frac{x-r}{r} \right)^2, \quad (102)$$

das in den Rechnungen einfacher zu handhaben ist als ein Bessel-Profil. Probe-rechnungen haben gezeigt, daß die Berechnungen bei Variation des Profils von Besselfunktion zu parabolischer Funktion um weniger als 5 % variieren. Auch für die bei größeren Strömen noch weiter abgeflachten Profile (vgl. 4.7.) bleibt der Fehler in der Berechnung unter der 10 %-Grenze. Wir können also durchweg mit einem konstanten Profil rechnen.

Für die Absorption in der Entladung gilt für Licht der Frequenz ν

$$Abs_\nu = \exp \left(- \int_a^{d+2r} k_A(\nu, x) dx \right) \quad (103)$$

und mit (102)

$$Abs_\nu = \exp \left(- \frac{4}{3} r \cdot k_A(\nu) \right). \quad (104)$$

Für die integrale Transmission erhalten wir somit

$$T = \frac{\int I_2(\nu) \cdot d\nu}{\int I_1(\nu) \cdot d\nu} = \frac{\int I_1(\nu) \cdot \exp\left(-\frac{4}{3} \cdot k_A(\nu)\right) d\nu}{\int I_1(\nu) d\nu}, \quad (105)$$

wobei jeweils über die ganze Spektrallinie zu integrieren ist.

Die Beziehung (105) gibt uns bei vorgegebener Frequenzverteilung $I_1(\nu)$ der eingestrahlten Linie mit (99) den gesuchten Zusammenhang zwischen der Dichte der angeregten Atome und der Transmission der auf diesen angeregten Niveaus endenden Linien.

4.3. Das Profil $I_1(\nu)$ der eingestrahlten Linie

Prinzipiell ist die Bestimmung der Besetzungsdichte aus den Transmissionsmessungen nach (105) und (99) für beliebige eingestrahlte Linienprofile $I_1(\nu)$ möglich. Von der Rechnung her am besten geeignet wäre ein Kontinuumsstrahler, der im Bereich der Absorptionslinienbreite eine konstante Emission aufweist. Vom Experiment her sind aber an einen solchen Strahler hinsichtlich der Linienbreite noch weitere Bedingungen zu stellen, wie die folgende Überschlagsrechnung verdeutlicht.

Wir nehmen an, es stünde ein Strahler Q mit einer Linienbreite $\Delta\lambda_E$ bei der Wellenlänge λ_0 zur Verfügung, der in diesem Bereich eine konstante Emission aufweist

$$I_1(\nu) = \text{const}_\nu. \quad (106)$$

Unsere Entladung absorbiere innerhalb der Absorptionslinienbreite $\Delta\lambda_A$ vollständig

$$k_A(\nu) = \begin{cases} \infty & \text{für } \nu_0 - \frac{\Delta\nu_A}{2} < \nu < \nu_0 + \frac{\Delta\nu_A}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (107)$$

Wir müssen nun (105) über den gesamten Emissionsbereich von Q $\Delta\nu_E = \nu_2 - \nu_1$ integrieren und erhalten mit

$$\Delta\nu_{E,A} = - \frac{c}{\lambda_0^2} \cdot \Delta\lambda_{E,A} \quad (108)$$

$$T = \frac{\int_{\nu_0 - \frac{\Delta\nu_D}{2}}^{\nu_0} d\nu + \int_{\nu_0 + \frac{\Delta\nu_D}{2}}^{\nu_2} d\nu}{\int_{\nu_1}^{\nu_2} d\nu} = \frac{\Delta\nu_E - \Delta\nu_D}{\Delta\nu_E} \quad (109)$$

Bei einer Absorptionslinienbreite von einigen $10^{-2} \text{ \AA}$ würde also eine Lichtquelle mit einer Linienbreite von nur $1 \text{ \AA}$ selbst bei totaler Absorption bereits zu Transmissionswerten führen, die sich innerhalb der Meßgenauigkeit nicht von $T = 1$ unterscheiden.

Bei der Verwendung eines Linienstrahlers als Lichtquelle Q ist $I_1(\nu)$ im Integrationsbereich nicht mehr konstant. Das Profil der eingestrahnten Linie geht somit explizit in die Transmissionsberechnung nach (105) ein. Wir berechnen das Profil $I_1(\nu)$ wie folgt:

Die im Punkt x mit $0 \leq x \leq 2r$ erzeugte Strahlung ist proportional zur Dichte n_s der strahlenden Atome und dem Emissionslinienprofil. Nach ⁸³ ist im Falle der Elektronenstoßanregung mit nicht zu kleiner Halbwertsbreite der Elektronenenergie und bei Doppler- und stoßverbreiterten Linienprofilen das Emissionslinienprofil identisch mit dem Absorptionslinienprofil $P(\nu)$. Wir erhalten somit

$$dI(\nu, x) = \text{const.} \cdot n_s \cdot P(\nu) \cdot dx \quad (110)$$

n_s ist mit der früher in (57) berechneten Dichte n_4 identisch. Die Entleerung dieser Niveaus durch Strahlungsemission ist radial unabhängig. Wir erhalten also die radiale Verteilung aus der Radialverteilung der Neuerzeugung $\sim n_e(r) \cdot n(r)$. Nehmen wir n_e wie für n_w die parabolische Verteilung (102) an, so gilt

$$n_s(x) = n_{s,0} \cdot \left(1 - \left(\frac{x-r}{r}\right)^2\right)^2 \quad (111)$$

Die im Punkt x erzeugte Strahlung wird auf dem Weg durch die Lichtquelle Q teilweise absorbiert und wir erhalten für die Q verlassende Strahlung $I_1(\nu)$:

$$I_1(\nu) = c \int_0^{2r} \left(1 - \left(\frac{x-r}{r}\right)^2\right)^2 \cdot P(\nu) \cdot \exp\left(-\int_x^{2r} k(\nu, \nu') d\nu'\right) dx \quad (112)$$

mit $k(x, y)$ nach (101).

Nach Substitution

$$t = \frac{2r - x}{r} \quad (113)$$

geht (112) durch teilweise Integration über in

$$I_1(v) = C \cdot r \cdot P(v) \int_0^2 t^2 (2-t)^2 \exp\left(-\frac{1}{3} r k(v) \cdot t^2 (3-t)\right) dt. \quad (114)$$

und damit gilt für die Transmission

$$T = \frac{\int P(v) \cdot \exp\left(-\frac{4}{3} r k_A(v)\right) \cdot \int_0^2 t^2 (2-t)^2 \exp\left(-\frac{1}{3} r k(v) t^2 (3-t)\right) dt dv}{\int P(v) \cdot \int_0^2 t^2 (2-t)^2 \exp\left(-\frac{1}{3} r k(v) t^2 (3-t)\right) dt dv} \quad (115)$$

($k_A(v)$ Absorpt.-Koeffizient im Absorber, $k(v)$ im Emitter Q).

Damit haben wir den für unsere Versuchsanordnung gültigen Zusammenhang zwischen der Meßgröße, also der Transmission T der jeweiligen Spektrallinie, und der interessierenden Besetzungsdichte N der angeregten Atome abgeleitet. Wie in 4.2. gezeigt, ist ja der Absorptionskoeffizient $k_A(v)$ nach (99) direkt proportional zur gesuchten Besetzungsdichte N . Das zur endgültigen Berechnung von N noch fehlende Absorptionslinienprofil $P(v)$ wollen wir im nächsten Abschnitt untersuchen.

Zuvor wollen wir noch den Zusammenhang zwischen Transmission und Besetzungsdichte für den Fall der end-on-Beobachtung angeben. Diese end-on-Beobachtungen dienen zur Messung der Radialverläufe der angeregten Niveaus, die wir zur Berechnung der Ratenkoeffizienten der Molekülonenbildung gemäß (78, 1) bzw. (24) benötigen. Wir erhalten unter der Annahme von in axialer Richtung ebenen Verläufen für alle Teilchen in analoger Weise:

$$\frac{1}{I} = \frac{\int (1 - e^{-k(v) \cdot l}) \cdot e^{-l \cdot k_A(v)} dv}{\int (1 - e^{-k(v) \cdot l}) dv} \quad (116)$$

Es ist hierbei zu beachten, daß für l hier tatsächlich die gesamte Länge des Entladungsrohres einzusetzen ist, obwohl die Säule nur bis zur Höhe der Elektroden brennt (vgl. Abb. 11). Die absorbierenden Atome diffundieren jedoch bei dem niedrigen Grundgasdruck bis zu den Fenstern, da sie in diesem Bereich nicht mehr durch Elektronenstöße zweiter Art vernichtet werden. Dieser Tatbestand wurde selbst in Hochdruckentladungen schon beobachtet ¹¹¹.

4.4. Das Absorptionslinienprofil

In die Berechnung des Absorptionskoeffizienten $k(v)$ nach (99) und damit auch in die Transmission (115), (116) geht neben der gesuchten Besetzungsdichte N auch das Absorptionslinienprofil $P(v)$ ein. Bei den bisher durchgeführten Bestimmungen der Besetzungsdichte ¹⁰⁸ wurde nur ein dopplerverbreitetes Linienprofil benutzt. Abklingmessungen in Quecksilber ¹¹² zeigen jedoch, daß Dopplerverbreiterung allein nicht ausreicht, um die Meßergebnisse zu beschreiben. Es muß vielmehr zusätzlich die Stoßverbreiterung berücksichtigt werden ¹¹³. Auch in Edelgasen wurde für den Niederdruckfall nachgewiesen, daß eine Druckverbreiterung der Linien auftritt ¹¹⁴. Wir müssen also davon ausgehen, daß die Hg-Linien unter dem Fremdgasdruck des Argons verbreitert sind. Zur Klärung dieser Frage führen wir folgenden Versuch durch: Wir berechnen analog zu (115) die Transmission der Hg-Resonanzlinie 2537 Å bei vorgegebener Besetzungsdichte N des Grundzustandes für verschiedene Linienprofile $P(v)$ und vergleichen sie mit gemessenen Werten. Aus diesem Vergleich kann dann das Absorptionslinienprofil ermittelt werden. Dieser Fall eignet sich zur Profilbestimmung, da sich hier die Dichte N aus dem Hg-Dampfdruck ergibt und somit das Linienprofil $P(v)$ die einzige unbekannte Größe darstellt.

4.4.1. Versuchsaufbau

Zur Messung der Transmission der Resonanzlinie wird im Prinzip der gleiche Versuchsaufbau benutzt, wie er in Abb. 10 skizziert ist. Als Absorber A und Strahlungsquelle Q werden Entladungsgefäße benutzt, die in ihren Abmessungen mit den side-on-Entladungsrohren von Abb. 8 identisch sind. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Entladungen an eine Vakuum- und Argonfüllapparatur angeschlossen bleiben, die es ermöglicht, den Argondruck jeweils getrennt zu variieren. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 15 skizziert. Der Absorber A ist schwenkbar angeordnet und kann so aus dem Strahlengang herausgekippt werden. Aus Vorversuchen geht hervor, daß Änderungen des Entladungsstromes in Quelle wie Absorber innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Transmission haben. Linienverbreiterung durch Elektronenstoß sowie die Aufweitung des Radialprofils der angeregten Atome in der Quelle (vgl. Abschn. 4.7.) haben also keinen Einfluß auf die Transmission der Resonanzlinie. Bei den Messungen wird daher die Strahlungsquelle konstant bei 400 mA Gleichstrom betrieben, während der Absorber im stromlosen Zustand durchstrahlt wird.

Vor Beginn der Messung wurde die Transmission des Absorbers ohne Hg-Füllung zu

$$T_A = 0,73 \quad (117)$$

bestimmt. T_A variiert innerhalb eines Bereiches mit einem Durchmesser von $d = 8$ mm um weniger als 8 %. Wir können also bei einem Strahldurchmesser von $\phi = 2$ mm von einer konstanten Transmission des Absorbers ausgehen. Die Transmission T_{Hg} des Quecksilbers im Absorber errechnet sich dann aus den Meßwerten T_M zu

$$T_{Hg} = \frac{T_M}{T_A} = \frac{T_M}{0,73} . \quad (118)$$

Alle angegebenen Meßwerte sind bereits nach (118) korrigiert.

4.4.2. Meßergebnisse +)

Die durchgeführten Messungen lassen sich in drei Hauptreihen einteilen:

- 1) Die Parameter der Strahlungsquelle bleiben konstant. Argondruck und Temperatur des Absorbers werden variiert.
- 2) Die Parameter des Absorbers bleiben konstant. Argondruck und Temperatur der Quelle werden variiert.
- 3) Argondruck und Quecksilberdampfdruck in Quelle und Absorber werden gemeinsam so variiert, daß für jeden Meßpunkt die jeweiligen Parameter identisch sind.

4.4.2.1. Konstante Strahlungsquelle

Bei dieser Versuchsreihe bleibt die einfallende Strahlung konstant. Änderungen der Absorption werden allein durch die Änderung des Absorptionskoeffizienten im Absorber bewirkt.

Abb. 16 zeigt die Ergebnisse, wenn bei festgehaltenem Argondruck die Absorbertemperatur T_A geändert wird. Das Ergebnis ist qualitativ klar: Durch die Erhöhung der Temperatur erhöht sich die Neutralgasdichte n_{Hg} und damit nach (99) der Absorptionskoeffizient und die Absorption.

Abb. 17 zeigt die Abhängigkeit der Absorption vom Argondruck im Absorber. Die Absorption steigt mit wachsendem Argondruck. Hier wird bereits deutlich, daß das Argon einen Einfluß auf das Absorptionslinienprofil haben muß. Das Absorptionsprofil verbreitert sich unter dem Einfluß des Fremdgases, dadurch werden die Flanken der eingestrahlten Linie stärker absorbiert.

4.4.2.2. Konstanter Absorber

Diese Meßreihe wurde vor allem in Hinblick auf einen späteren Vergleich mit der Rechnung durchgeführt. Sie zeigt aber auch anschaulich den Einfluß der Emissions- und Absorptionslinienprofile auf die Absorption.

+) Die Messungen wurden unter meiner Anleitung im Rahmen eines Ferienpraktikums von Herrn J. Fritsch durchgeführt.

Abb. 18 zeigt die Änderung der Absorption bei Variation der Quellentemperatur für zwei verschiedene Absorbenttemperaturen. Wie aus Abb. 16 bekannt, steigt die Absorption mit steigender Absorbenttemperatur. Interessant ist hier jedoch der Abfall der Absorption mit steigender Temperatur der Quelle. Dieser Effekt ist auf die Linienverbreiterung in der Quelle zurückzuführen. Die bei höheren Temperaturen breitere Linie wird im Absorber weniger absorbiert. Wie später gezeigt wird, verbreitert sich die emittierte Linie dabei hauptsächlich aufgrund der Resonanzabsorption (vgl. (112)) in der Quelle, die Dopplerverbreiterung spielt daneben eine untergeordnete Rolle.

In Abb. 19 ist die Absorption in Abhängigkeit vom Argondruck der Quelle dargestellt. Sie vermindert sich im Bereich 0.1 bis 10 Torr um über 30 %. Auch hier ist das verbreiterte Emissionsprofil für die sinkende Absorption verantwortlich. Die Verbreiterung ist dabei auf die Wechselwirkung mit den neutralen Argonatomen zurückzuführen.

4.4.2.3. Gleichzeitige Änderung von Quelle und Absorber

Abb. 20 zeigt die Änderung der Absorption mit der Temperatur bei konstantem Argondruck. Die Absorption fällt mit wachsender Temperatur. Das ist zunächst überraschend, da ja der Hg-Dampfdruck und damit der Absorptionskoeffizient im Absorber mit der Temperatur stark ansteigt. Die einzig mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, daß die Verbreiterung des Emissionsprofils durch Resonanzabsorption stärker mit der Temperatur ansteigt als die Dopplerverbreiterung des Absorptionsprofils.

Die Abhängigkeit der Absorption vom Argondruck bei konstanter Temperatur ist in Abb. 21 dargestellt. Die Absorption ändert sich insgesamt nur wenig, die stärkste Änderung liegt im Bereich 0.3 - 3 Torr. Dieser Verlauf ist nicht klar verständlich. Eine mögliche Erklärung ist, daß sich die Hyperfeinstrukturkomponenten der Resonanzlinie mit wachsendem Argondruck immer mehr überlappen. Diese Überlappung führt zu einer Änderung der Absorption.

4.4.3. Die Linienverbreiterung

Wir wollen im folgenden die oben beschriebenen Meßergebnisse mit Transmissionsberechnungen vergleichen, in denen wir verschiedene Linienprofile verwenden.

Aus diesem Vergleich können wir die in unseren Entladungen wirksamen Verbreiterungsmechanismen ermitteln, und daraus wiederum das Absorptionslinienprofil $P(\nu)$, das wir zur Bestimmung der Besetzungsdichte nach (115) bzw. (99) benötigen.

Die oben beschriebenen Meßergebnisse zeigen, daß der Einfluß des Fremdgas auf den Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ berücksichtigt werden muß. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit auch noch andere Verbreiterungsmechanismen bei der Rechnung berücksichtigt werden müssen. Da es noch keine einheitliche Theorie der Linienverbreiterung gibt ¹¹⁵, müssen die verschiedenen Verbreiterungsmechanismen gesondert betrachtet werden. Eine Zusammenstellung der in Plasmen auftretenden Linienverbreiterungen und deren Theorien findet man z.B. in ^{110,116-118}.

Aus der Unabhängigkeit der Transmissionsmessungen vom Entladungsstrom wissen wir, daß eine Linienverbreiterung durch geladene Teilchen oder durch Felder in unserem Fall vernachlässigbar ist. Für die Verbreiterung durch neutrale Atome gibt es im wesentlichen zwei Theorien, die sich durch ihren Anwendungsbereich unterscheiden:

- Lindholmsche Stoßdämpfungstheorie ¹¹⁹
- statistische Theorie (Ein- und Mehrteilchennäherung) ¹²⁰.

Die Stoßdämpfungstheorie gilt für den Linienkern und die kernnahen Flügel, die statistische Theorie für die kernfernen Flügel. Die Grenze zwischen beiden Anwendungsbereichen ist gegeben durch die Holsteinsche Grenzfrequenz ¹²¹

$$\omega_H = \frac{\sigma_P^{\frac{P}{P-1}}}{C_P^{\frac{1}{P-1}}} \cdot \left(\frac{P \cdot 2^{\frac{P}{2}}}{9} \right)^{\frac{P}{P-1}} \quad (119)$$

bei der sich aus beiden Theorien gleiche Werte $P(\omega_H)$ ergeben. v ist die Relativgeschwindigkeit der neutralen Atome zueinander und berechnet sich zu

$$v = \left(\frac{8 k T}{\pi} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (120)$$

(m_1, m_2 Atommassen). C_p ist die für den jeweiligen Verbreiterungsmechanismus charakteristische Wechselwirkungskonstante, p beschreibt die Art der Wechselwirkung. Für neutrale Atome kommen nur die beiden Fälle

$p = 3$: Eigendruck- oder Resonanzverbreiterung

$p = 6$: Fremddruck- oder van der Waals-Verbreiterung

in Betracht. In beiden Fällen ergibt (119) eine Grenzfrequenz in der Größenordnung $5 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ($T = 40^\circ \text{C}$).

Um zu sehen, welche der oben angeführten Theorien auf unseren Fall anzuwenden ist, berechnen wir im Vorgriff die (ganzen) Halbwertsbreiten für die Fälle $p = 3$ und $p = 6$ und vergleichen sie mit der Doppler-Breite:

$$\text{Doppler:} \quad \Delta \nu_D = \frac{\Delta \omega}{2\pi} = 2 \left(\frac{2kT}{\lambda_o^2 M} \ln 2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (121)$$

$$\text{Resonanz:} \quad \Delta \nu_R = \frac{\Delta \omega}{2\pi} = 2\pi^2 C_3 n_H \quad (122)$$

$$\text{Fremddruck:} \quad \Delta \nu_{FD} = \frac{\Delta \omega}{2\pi} = 8,08 C_6^{\frac{2}{3}} v^{\frac{2}{3}} n_{Ar} \quad (123)$$

n_i sind die jeweiligen Neutralgasdichten, v die Relativgeschwindigkeit nach (120) und C_i die jeweiligen Wechselwirkungskonstanten. Nach ¹¹⁰ berechnet sich C_3 zu

$$C_3 = \frac{e^2}{4\pi m \omega_o} \cdot f \quad (124)$$

(e, m Elektronenladung und -masse, ω_o Frequenz der Linienmitte, f Oszillatorstärke). Nach ¹⁰⁹ ist $f = 0,03$ und damit

$$C_3 = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (125)$$

C_6 berechnet sich nach ¹¹⁰ zu

$$C_6 = \frac{e^2 \alpha a_0^2}{h} \cdot \frac{n^{*2}}{2 Z^2} \{ 5 n^{*2} + 1 - 3 l(l+1) \}. \quad (126)$$

α ist die Polarisierbarkeit des Störatoms, in unserem Falle also des Argons.
Nach ¹²² ist

$$\alpha_{Ar} = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3. \quad (127)$$

a_0 ist der Bohrsche Bahnradius, Z die Zahl der unabgeschirmten Kernladungen des gestörten Atoms, hier also $Z = 1$ (Hg I). n^* ist die effektive Hauptquantenzahl und l die Bahndrehimpulsquantenzahl des betreffenden Niveaus.

n^* berechnet sich zu

$$n^* = \left(\frac{R}{T_n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (128)$$

(R Rydbergkonstante, T_n Termwert d. Niveaus).

C_6 bestimmt die Verstimmung des Niveaus

$$\Delta\omega = \frac{C_6}{r^6} \quad (129)$$

Für die Frequenzverteilung der Spektrallinie müssen daher die C_6 -Werte des Ausgangs- und Endniveaus berücksichtigt werden, in unserem Fall die Niveaus 6^3P_1 und 6^1S_0 . Wir erhalten schließlich

$$C_6(2537 \text{ Å}) = C_6(6^3P_1) - C_6(6^1S_0) = 6,1 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}. \quad (130)$$

Die mit (121) - (130) berechneten Halbwertsbreiten sind in Abb. 22 als Funktion der Temperatur angegeben. Doppler- und Druckverbreiterung sind in diesem relativ kleinen Temperaturbereich nahezu konstant, während die Resonanzverbreiterung

entsprechend der wachsenden Neutralgasdichte des Quecksilbers stark anwächst. Bis zu einer Temperatur von ca. 120 °C ist die Halbwertsbreite einer resonanzverbreiterten Linie klein gegen die einer druckverbreiterten und diese im ganzen Bereich wiederum klein gegen die Halbwertsbreite einer Doppler-verbreiterten Linie 2537 Å.

Abb. 23 zeigt die Verhältnisse bei Änderung des Argondruckes. Bei konstanter Doppler- und Resonanzverbreiterung steigt die Halbwertsbreite der druckverbreiterten Linie linear mit dem Druck an.

Aus den beiden Abbildungen können wir entnehmen, daß alle betrachteten Neutralgasverbreiterungen klein sind gegen die Dopplerverbreiterung. Aus den oben beschriebenen Experimenten wissen wir jedoch, daß trotz der relativ kleinen Halbwertsbreite der Fremddruckverbreiterung diese neben der Dopplerverbreiterung bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten mit berücksichtigt werden muß. Weiter wird aus den Abbildungen deutlich, daß die Resonanzverbreiterung klar gegen die Dopplerverbreiterung vernachlässigbar ist. Wir müssen daher bei der Bestimmung der Besetzungsdichten von einem kombinierten Linienprofil ausgehen, das von Doppler- und Fremddruckverbreiterung bestimmt ist.

Außerdem lassen beide Abbildungen erkennen, daß alle betrachteten Halbwertsbreiten klein sind gegen die in (119) angegebene Grenzfrequenz. Für die Berechnung des Linienprofils müssen wir also die Stoßdämpfungstheorie nach LINDHOLM¹¹⁹ benutzen.

Diese liefert für eine Linie mit Druckverbreiterung das Profil

$$P_{FD}(\omega) d\omega = \frac{N \nu \sigma_r}{\pi} \cdot \frac{d\omega}{(\omega - \omega_0 - N \nu \sigma_i)^2 + (N \nu \sigma_r)^2} \quad (131)$$

mit

$$\int_0^{\infty} P(\omega) d\omega = 1. \quad (132)$$

Darin ist

$$\sigma_r = 4\pi \left(\frac{\alpha_p C_p}{2\nu} \right)^{\frac{2}{p-1}} \cdot \int_0^{\infty} \sin^2 \left(\frac{1}{x^{p-1}} \right) x dx \quad (133)$$

der optische Stoßquerschnitt für die Linienverbreiterung und

$$\sigma_i = 2\pi \left(\frac{\alpha_p C_p}{2v} \right)^{\frac{2}{p-1}} \int_0^{\infty} \sin \left(\frac{2}{x^{p-1}} \right) x dx \quad (134)$$

der optische Stoßquerschnitt für die Linienverschiebung, wobei

$$\alpha_p = \pi^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma \left(\frac{p-1}{2} \right)}{\Gamma \left(\frac{p}{2} \right)} \quad (135)$$

($\Gamma(x)$ Gammafunktion).

(131) gilt ebenso für die Eigen- wie für die Fremddruckverbreiterung. Es ist daher mit den in den Abb. 22 und 23 gezeigten Unterschieden in den Halbwertsbreiten gerechtfertigt, wenn wir die Resonanzverbreiterung gegenüber der van der Waals-Verbreiterung vernachlässigen.

Für unseren Fall läßt sich der optische Stoßquerschnitt

$$\sigma = \sigma_r - i\sigma_i \quad (136)$$

im Komplexen geschlossen integrieren¹²³ und wir erhalten

$$\sigma = \pi \cdot \alpha_p^{\frac{2}{p-1}} \cdot i^{-\frac{2}{p-1}} \cdot \Gamma \left(\frac{p-3}{p-1} \right) \cdot \left(\frac{C_p}{v} \right)^{\frac{2}{p-1}} \quad (137)$$

Für $p = 6$ ist nach (135)

$$\alpha_6 = \frac{3\pi}{8} \quad (138)$$

und

$$i^{-\frac{2}{p-1}} = i^{-\frac{2}{5}} = e^{-i\frac{\pi}{5}} = \cos \frac{\pi}{5} - i \sin \frac{\pi}{5}. \quad (139)$$

Mit (138), (139) und $\Gamma(\frac{3}{5}) = 1,49$ erhalten wir

$$\sigma = 4,04 \left(\frac{C_6}{v} \right)^{\frac{2}{5}} - 2,94 \left(\frac{C_6}{v} \right)^{\frac{2}{5}} \cdot i \quad (140)$$

also

$$\begin{aligned} \sigma_r &= 4,04 \left(\frac{C_6}{v} \right)^{\frac{2}{5}} \\ \sigma_i &= 2,94 \left(\frac{C_6}{v} \right)^{\frac{2}{5}} \end{aligned} \quad (141)$$

und schließlich

$$P(\omega) d\omega = \frac{1,29 n_A v^{\frac{3}{5}} C_6^{\frac{2}{5}} d\omega}{(\omega - \omega_0 + 2,94 n_A C_6^{\frac{2}{5}} v^{\frac{2}{5}})^2 + 16,32 n_A^2 C_6^{\frac{4}{5}} v^{\frac{6}{5}}} \quad (142)$$

oder in anderer Schreibweise

$$P_D(v) dv = \frac{0,205 v^{\frac{3}{5}} C_6^{\frac{2}{5}} n_A dv}{(v - v_0 + 0,467 v^{\frac{3}{5}} C_6^{\frac{2}{5}} n_A)^2 + 0,413 n_A^2 C_6^{\frac{4}{5}} v^{\frac{6}{5}}}. \quad (143)$$

Das tatsächliche Linienprofil erhält man durch Faltung von (143) mit dem Doppler-Profil.

$$P_D(v) dv = \left(\frac{\lambda_0^2 M}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{\lambda_0^2 M}{2kT} (v - v_0)^2 \right] dv. \quad (144)$$

Die Faltung ist nur zulässig, wenn die Ursachen von Doppler- und Druckverbreiterung voneinander unabhängig sind, d.h. die Geschwindigkeit des emittierenden Atoms darf keinen einfluß auf seine Phasenstörungen durch die Stöße der Fremd-

atome haben.

In ¹²⁴ wird der Einfluß der Teilchengeschwindigkeit auf das Linienprofil eingehend untersucht. Das Ergebnis zeigt, daß bei kombinierter Doppler- und Fremdgasdruckverbreiterung die Abweichungen vom Voigt-Profil vernachlässigbar sind.

Mit der Faltung

$$P(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu') \cdot P_{FD}(\nu - \nu') d\nu' \quad (145)$$

erhält man schließlich für das Voigt-Profil einer einzelnen Linie

$$P(\nu) = 0,205 A \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-B \cdot y^2)}{(\nu - \nu_0 + 0,467 A - y)^2 + 0,413 A^2} dy \quad (146)$$

mit

$$\begin{aligned} A &= \nu^{\frac{3}{2}} C_6^{\frac{2}{3}} n_{Ar} \\ B &= \frac{\lambda_0^2 H_{H_2}}{2 k T} \end{aligned} \quad (147)$$

Die Hg-Resonanzlinie setzt sich nach ^{125,126} aus 9 Hyperfeinstrukturkomponenten zusammen. Für das Absorptionslinienprofil der Hg-Resonanzlinie 2537 Å gilt somit

$$P(\nu) = \sum_{i=1}^9 \alpha_i P_i(\nu) , \quad (148)$$

wobei sich jede einzelne Komponente $P_i(\nu)$ gemäß (146) berechnet. α_i sind die Gewichte der einzelnen Linienkomponenten. Für sie gilt wegen der Normierungsbedingung

$$\sum_{i=1}^9 \alpha_i = 1. \quad (149)$$

Der Absorptionskoeffizient für die Resonanzlinie 2537 Å ist dann nach (99) und (146), (148):

$$k(\nu) = 0,205 \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot A_{2 \rightarrow 1} \cdot \frac{n_{H_2}}{8\pi} \sum_{i=1}^9 \lambda_i^2 \alpha_i A_i \left(\frac{B_i}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-B_i y^2) \cdot dy}{(\nu - \nu_i + 0,467 A_i - \gamma)^2 + 0,413 A_i^2} \quad (150)$$

Die zur Berechnung nötigen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, die Größen A_i , B_i berechnen sich nach (147) ebenfalls nach den in Tab. 2 angegebenen Daten.

$$A_{2 \rightarrow 1} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \quad (\text{vgl. } 84,85)$$

$$g_2 = 3$$

$$g_1 = 1$$

$$\lambda_1 = 2536,52 \text{ Å} \quad (\text{vgl. } 127)$$

$$C_6 = 6,1 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (130)$$

HFS-Komponenten (vgl. 125, 126):

Komponente i	Frequenzabstand $\Delta \tilde{\nu}_i \text{ [cm}^{-1} \text{]}$	rel. Intensität α_i	Atomgewicht A_i
1	0	0,235	202
2	- 0,177	0,055	199
3	- 0,1733	0,066	204
4	- 0,152	0,066	201
5	+ 0,1767	0,231	200
6	+ 0,3144	0,055	201
7	+ 0,337	0,099	198
8	+ 0,5614	0,11	199
9	+ 0,5662	0,033	201

Tab. 2: Daten zur Berechnung des Absorptionslinienprofils der Hg-Resonanzlinie 2537 Å

Die fehlenden Daten berechnen sich zu

$$\nu_i = \nu_A + c \cdot \delta \tilde{\nu}_i \quad ; \quad \lambda_i = c / \nu_i \quad (151)$$

Mit (146) bzw. (148) ist nun das Linienprofil der Hg-Resonanzlinie $2537 \text{ \AA}$ abgeleitet worden, das nach den oben beschriebenen Experimenten in unseren Entladungen auftritt. Es ist in Abb. 24 dargestellt. Die Lage der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten ist auf der Abszisse markiert. Eine endgültige Klärung, ob dieses Profil letztlich genügt, die Experimente zu beschreiben, kann erst durch den Vergleich der Transmissionsmessungen mit den im nächsten Abschnitt durchgeführten Rechnungen erfolgen.

4.4.4. Berechnung der Transmission

Wir berechnen die Transmission der Resonanzlinie $2537 \text{ \AA}$ analog zu der in Abschn. 4.2. erfolgten Ableitung. Die beobachtbaren Größen sind wiederum die

$$\text{Transmission } T = \frac{\int I_{\pm}(\nu) \cdot d\nu}{\int I_{\pm}(\nu) \cdot d\nu} \quad (152 \text{ a})$$

bzw. die

$$\text{Absorption } A = 1 - T \quad (152 \text{ b})$$

Der Unterschied zu der früher erfolgten Ableitung besteht jetzt darin, daß die absorbierenden Atome (Atome im Grundzustand) in Quelle und Absorber homogen über den Radius verteilt sind, d.h. in (101) gilt $f(x) = \text{const.}$

Die emittierenden Atome n_s in der Quelle (vgl. (110)) sind jetzt mit den Hg 6^3P_1 -Zuständen identisch. In Abschn. 4.7. wird gezeigt, daß die Radialprofile der angeregten Atome mit dem Entladungsstrom i_E aufweiten. Da wir jedoch festgestellt haben, daß die Meßwerte unabhängig sind vom Entladungsstrom i_E , können wir auch in diesem Fall mit einer konstanten Radialverteilung rechnen, die wir wieder als parabolisch annehmen:

$$n_s = n_{s,0} \left(1 - \left(\frac{x-r}{r} \right)^2 \right). \quad (153)$$

Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir

$$I_1(\nu) = \text{const.} \left\{ 1 - \frac{1}{r \cdot k(\nu)} + e^{-2r k(\nu)} \left(1 + \frac{1}{r \cdot k(\nu)} \right) \right\} \frac{1}{k_2(\nu)} \quad (154)$$

$$I_2(\nu) = I_1(\nu) \cdot \exp(-2r k_A(\nu)) \quad (155)$$

und können daraus mit (151) die Transmission berechnen.

Die Berechnung wurde mit einem ALGOL-Programm an der Rechenanlage SIEMENS 4004 durchgeführt. Bei der Berechnung von $I_1(\nu)$ nach (154) treten dabei für Werte $r \cdot k(\nu) < 10^{-2}$ Schwierigkeiten durch Rundungsfehler auf, die sich z.B. darin äußern, daß negative Werte für $I_1(\nu)$ errechnet werden. Wir führen daher für die Exponentialfunktion in (154) eine Reihenentwicklung durch und erhalten somit

$$I_1(\nu) = \text{const} \left(1 - r k(\nu) + \frac{3}{2} \sum_{i=2}^{\infty} (-r k(\nu))^i \cdot \frac{2^i}{i!} \left(1 - \frac{2}{i+1} \right) \right). \quad (156)$$

Nach dem Leibnizschen Konvergenzkriterium konvergiert diese Reihe für alle endlichen Werte von $r \cdot k(\nu)$. Für alternierende konvergente Reihen ist der Fehler bei Abbruch der Reihe immer absolut kleiner als das folgende Reihenglied. (156) ist also für die numerische Rechnung einfach zu handhaben. Für $r \cdot k(\nu) > 1$ wird (156) für den Rechner jedoch ungeeignet. $I_1(\nu)$ wird daher für $r \cdot k(\nu) < 0,1$ nach (156) und für die größeren Werte nach (154) berechnet.

4.4.5. Vergleich zwischen Rechnung und Messung

Die so berechneten Transmissionskurven sind zusammen mit den jeweiligen Meßergebnissen in den Abb. 16 - 21 dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist für den Fall eines Absorptionslinienprofils nach (146) in allen Fällen sehr gut.

Abb. 16 zeigt den Verlauf der Absorption in Abhängigkeit von der Absorbiertemperatur bei konstanter Quelle. Zum Vergleich ist die Rechnung mit reiner Dopplerverbreiterung (144) eingetragen. Für niedrige Temperaturen beschreiben beide

Rechnungen das Experiment in gleicher Weise. Bei höheren Temperaturen ergibt die Doppler-Kurve eine zu hohe Absorption.

Die Tatsache, daß hier, wie auch in allen anderen Fällen, die mit Doppler-Verbreiterung berechnete Kurve höhere Absorptionswerte ergibt, kann anschaulich mit den Abb. 25 und 26 erklärt werden. Darin sind aufgetragen der Absorptionskoeffizient $k(\nu)$ einer einfachen Linie als Funktion des Frequenzabstandes $\Delta\nu$ und, in relativem Maßstab, die Frequenzverteilung der Strahlung $I_1(\nu)$ hinter der Quelle und $I_2(\nu)$ hinter dem Absorber. Abb. 25 zeigt die Verläufe mit reiner Doppler-Verbreiterung, Abb. 26 die mit kombinierter Druck- und Doppler-Verbreiterung. Es ist klar zu erkennen, daß die von der Druckverbreiterung herrührenden weit auslaufenden Flügel in Abb. 26 eine größere Intensität transportieren können und dabei weniger absorbiert werden, als das bei der Doppler-Linie (Abb. 25) der Fall ist.

Weiter zeigen beide Abbildungen, daß die aus der Quelle austretende Linie $I_1(\nu)$ aufgrund der Selbstabsorption gegenüber dem Absorptionsprofil stark verbreitert ist. Diese Selbstabsorption wächst natürlich mit steigendem Hg-Dampfdruck, daher wird die Linie mit wachsender Temperatur immer stärker verbreitert. Das erklärt die Verläufe in Abb. 18, die bei konstantem Absorber mit wachsender Temperatur der Quelle eine sinkende Absorption zeigen.

Die Abbildungen 17, 19 und 21 zeigen den Vergleich zwischen Rechnung und Messung in Abhängigkeit vom Argondruck. Die gemessenen Verläufe werden durch die Rechnung mit der kombinierten Doppler- und Druckverbreiterung gut wiedergegeben. Eine Rechnung mit reiner Doppler-Verbreiterung allein kann eine Abhängigkeit vom Argondruck nicht beschreiben, sie ergibt in all diesen Fällen eine konstante Absorption von 0,83.

Abb. 20 zeigt noch einmal deutlich, wie unterschiedlich die Resonanzabsorption durch die beiden zugrunde gelegten Verbreiterungsmechanismen beschrieben wird. Für niedrige Temperaturen gehen beide Beschreibungen ineinander über. Hier ist die Selbstabsorption in der Quelle klein, die gesamte Intensität wird im Doppler-Kern der Linie transportiert, der auch durch die Doppler-Verbreiterung allein hinreichend gut beschrieben wird.

Bei höheren Temperaturen wird der Doppler-Kern wegabsorbiert (vgl. Abb. 25 und 26) und die gesamte Intensität in den Linienflügeln transportiert. Hier macht sich die unterschiedliche Linienform der beiden Verbreiterungsmechanismen

deutlich bemerkbar. Vor allem wird hier, wie auch in den anderen Abbildungen, deutlich, daß trotz der im Vergleich zur Doppler-Breite geringen Halbwertsbreite der druckverbreiterten Linien die Druckverbreiterung durch das Fremdgas bei der Berechnung der Resonanzabsorption berücksichtigt werden muß.

4.4.6. Anwendung des Voigt-Profiles auf höher angeregte Linien

Das Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, aus den Transmissionsmessungen die Besetzungsdichten der 6^3P -Zustände des Quecksilbers nach (115) zu ermitteln. Dazu ist, wie schon eingangs erwähnt, die Kenntnis des Linienprofils der transmittierten Linien notwendig.

In den vorausgehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß für die Beschreibung der Transmission der Hg-Resonanzlinie ein aus Doppler- und Druckverbreiterung zusammengesetztes Voigt-Profil notwendig ist, obwohl die Halbwertsbreite der Druckverbreiterung klein ist gegen die der Dopplerverbreiterung. Es stellt sich jetzt die Frage, inwieweit diese Ergebnisse auch auf die höher angeregten Linien des sichtbaren Triplets angewendet werden müssen.

Im allgemeinen steigen die Wechselwirkungskonstanten der Druckverbreiterung mit der Anregungsenergie der beteiligten Niveaus an. Die für uns in Frage kommenden Wechselwirkungskonstanten nach (126) - (123) sind in Tab. 3 angegeben. Sie stimmen in der Größenordnung mit quantenmechanisch berechneten Werten für das System Kr-Hg überein ¹²⁸.

Niveau	l	$\tau_n [\text{cm}^{-1}]$	n^*	$c_6 [\text{cm}^6 \text{ sec}^{-1}]$
6^1S_0	0	34000	1,143	$7,82 \cdot 10^{-33}$
6^3P_0	1	46500	1,536	$1,27 \cdot 10^{-32}$
6^3P_1	1	45000	1,565	$1,39 \cdot 10^{-32}$
6^3P_2	1	40100	1,654	$1,88 \cdot 10^{-32}$
7^3S_1	0	21500	2,259	$1,08 \cdot 10^{-31}$

Tab. 3: Wechselwirkungskonstanten der Druckverbreiterung für die wichtigsten Hg-Anregungszustände

Aus diesen Werten für die einzelnen Niveaus ergeben sich gemäß (129), (130) die Wechselwirkungskonstanten für die Linien des sichtbaren Triplets, die über eine Zenerpotenz größer sind als die der Resonanzlinie. Dadurch verschiebt sich das Verhältnis der Liniendreiten noch mehr zugunsten der Druckverbreiterung, als dies bei der Resonanzlinie der Fall war. Wir müssen also bei der Bestimmung der Besetzungsdichte n_e die Druckverbreiterung ebenfalls berücksichtigen.

4.5. Der "escape factor" nach HOLSTEIN

Bei der Erstellung der Teilchenbilanz für die Resonanzniveaus haben wir eine effektive Übergangswahrscheinlichkeit A_{eff} benutzt, die mit der Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeit A der spontanen Emission über den Holsteinschen "escape factor" g ⁸³ verknüpft ist:

$$A_{\text{eff}} = g \cdot A. \quad (36)$$

Der escape factor ist von der Geometrie der Entladung und vom Absorptionskoeffizienten bzw. dessen Frequenzverlauf abhängig. Seine Größe ist daher für jede Art der Linienverbreiterung verschieden. In⁸³ werden für eine einfache Linie im Fall eines unendlich ausgedehnten Zylinders mit Radius r folgende Beziehungen angegeben:

$$\text{Doppler:} \quad g = \frac{1,6}{k_0 \cdot r (\pi \cdot \ln k_0 r)^{\frac{1}{2}}} \quad (157)$$

$$\text{Druck :} \quad g = \frac{1,115}{(\pi k_0 r)^{\frac{1}{2}}} \quad (158)$$

k_0 ist darin der Absorptionskoeffizient an der Stelle $\nu = \nu_0$ (Linienmitte) nach (99). Obwohl (57) und (58) in Strenge nur für abklingende Plasmen gelten⁸³, wird in^{113,129,130} gezeigt, daß beide Beziehungen in unserem Druck- und Temperaturbereich in guter Näherung gültig sind.

Wir wollen nun untersuchen, inwieweit sich das in unseren Entladungen einstellende Linienprofil auf die Berechnung des escape-factors auswirkt, d.h. inwieweit Abweichungen gegenüber den Berechnungen nach (157) bzw. (158) auftreten.

Bei der Hg-Resonanzlinie mit ihren Hyperfeinstrukturkomponenten genügt es nach ⁸³ für den Fall der Doppler-Verbreiterung, fünf nicht überlappende Linien gleicher Intensität zu betrachten (vgl. Abb. 24). Die Beziehung (157) bleibt dabei gültig, wenn k_0 durch $k_0/5$ ersetzt wird. Gleiches gilt in (158) für die druckverbreiterte Linie. Die dabei auftretende Überlappung der Linienflügel wird durch einen Faktor der Größenordnung 1 berücksichtigt.

Rechnungen für den Fall eines Voigt-Profiles wurden bisher nur von WALSH ¹¹³ und von DRAWIN und EMARD ¹³¹ durchgeführt. WALSH ¹¹³ betrachtet zusätzlich zur Doppler-Verbreiterung auch die Eigendruckverbreiterung und die teilweise Überlappung der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten ⁺). Seine Rechnungen sind für unseren Fall nicht anwendbar, da sich die Eigendruckverbreiterung und die Überlappung mit der Hg-Neutralgasdichte ändern.

In ¹³¹ wird der allgemeine Fall eines Voigt-Profiles für eine einzelne Linie berechnet. Die Ergebnisse sind dort graphisch und numerisch dargestellt. Der Fall einer Linie mit mehreren Komponenten wird nicht diskutiert.

Ein anderer Weg, den escape factor zu berechnen, besteht darin, die emittierte Strahlung I_1 der Quelle mit der in der Quelle erzeugten Strahlung I_0 zu vergleichen (vgl. (154):

$$g = \frac{I_1}{I_0} = \frac{\int \frac{1}{h(\nu)} \left(1 - \frac{1}{\tau \cdot h(\nu)} + e^{-2\tau h(\nu)} \left(1 + \frac{1}{\tau h(\nu)} \right) \right) d\nu}{\frac{2}{3} \tau^2 \int h(\nu) d\nu} \quad (159)$$

und mit (96)

$$g = \frac{24 \pi g_1 \int \frac{1}{h(\nu)} \left(1 - \frac{1}{\tau h(\nu)} + e^{-2\tau h(\nu)} \left(1 + \frac{1}{\tau h(\nu)} \right) \right) d\nu}{g_2 \lambda_0^2 A_{2 \rightarrow 1} n_{Hg}} \quad (160)$$

⁺) In ¹¹³ (Abschn. 5) ist der Zahlenwert $\tau/\tau_c = 0,26 \cdot 10^{15} \text{ Na}$ um einen Faktor 10 zu klein angegeben.

Wir haben nach (160) g-Werte für reines Doppler-Profil (144) und für das Voigt-Profil (145) in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. Sie sind in Abb. 27 dargestellt. Zusätzlich sind die Rechnungen nach (157), (158) und die Werte nach ¹³¹ angegeben. Im letzten Fall wurde ebenfalls k_0 durch $k_0/5$ ersetzt. Der dort verwendete Parameter α , der das Verhältnis der Halbwertsbreiten von Druck- und Doppler-Verbreiterung angibt, wird nach Abb. 22 zu $2,8 \cdot 10^{-2}$ bei 20°C und $2,0 \cdot 10^{-2}$ bei 90°C bestimmt.

Man erkennt, daß die mit (160) berechneten Werte für das Doppler-Profil mit den nach (157) von HOLSTEIN berechneten für nicht zu kleine Temperaturen identisch sind. Für $T < 25^\circ\text{C}$ ist die für (157), (158) notwendige Voraussetzung $k_0 \cdot r \gg 1$ nicht streng erfüllt, hier ist $k_0 \cdot r = 10$.

Die von uns berechneten g-Werte für das Voigt-Profil folgen bei niedrigen Temperaturen der Doppler-Kurve, liegen aber deutlich höher. Bei höheren Temperaturen liegt die Kurve zwischen den Werten für Doppler- und Druckverbreiterung. Dieser Sachverhalt war nach den Transmissionsmessungen zu erwarten.

Die von DRAWIN und EMARD ¹³¹ berechneten Werte für ein Voigt-Profil stimmen mit unseren Werten bis ca. 60°C befriedigend überein. Bei höheren Temperaturen weichen die Rechnungen in ¹³¹ zu höheren Werten hin ab. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß in ¹³¹ die Überlappung der Hyperfeinstrukturkomponenten nicht berücksichtigt wird.

Der durchgeführte Vergleich mit den Literaturwerten zeigt, daß die Berechnung nach (160) geeignet ist, den für die Erstellungen von Bilanzen für Resonanz-niveaus wichtigen escape factor für beliebige Linienformen zu berechnen. Es soll jedoch noch einmal darauf hingewiesen werden, daß diese Art der Berechnung eng an das vorliegende Radialprofil geknüpft ist, also nur für einen begrenzten Bereich von Entladungsformen gilt.

4.6. Die Besetzungsdichten der Hg 6^3P -Niveaus

Nachdem wir nun Klarheit über das bei der rechnerischen Auswertung zu verwendende Linienprofil gewonnen haben, können wir mit (99) und (115) aus den gemessenen Transmissionswerten die Besetzungsdichten bestimmen. Wir gehen dabei folgendermaßen vor: Bei gegebenem Linienprofil, das wir gesondert berechnet und gespeichert haben, berechnen wir die Transmission nach (115) für einen Bereich

$n_* = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ bis 10^{13} cm^{-3} , wobei Quelle und Absorber identische Absorptionskoeffizienten haben. Aus dem Vergleich mit dem bei $i_E = 400 \text{ mA}$ gemessenen Transmissionswert erhalten wir dann die Besetzungsdichte in der Quelle n_Q . In einem zweiten Programm berechnen wir dann die Transmission nach (115), indem wir bei konstanter Dichte in der Quelle n_Q die Dichte im Absorber und damit dessen Absorptionskoeffizienten variieren. Diese letzte Rechnung ergibt dann zusammen mit den gemessenen Transmissionswerten die stromabhängigen Verläufe der Besetzungsdichte n_* bei konstanter Temperatur.

Das Linienprofil berechnen wir in einem gesonderten Programm nach (146), wobei wieder analog zu (148) über die gewichteten Hyperfeinstrukturkomponenten summiert wird. Die zur Berechnung verwendeten Zahlenwerte sind in den Tabellen 4 - 6 angegeben. Die Lage der Hyperfeinstrukturkomponenten und ihre relativen Intensitäten α_i sind aus ¹²⁶ übernommen, die Absolutwellenlängen λ_i aus ^{126,127}. Die Wechselwirkungskonstanten C_6 sind mit Tab. 3 analog zu (130) berechnet. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten gilt nach ^{132,133}

$$A(4046) : A(4358) : A(5461) = 0,42 : 1 : 1. \quad (161)$$

Nach ^{134,135} folgt aus Koinzidenzmessungen für die reziproke Lebensdauer des Niveaus 7^3S_1 (vgl. Abb. 5):

$$\frac{1}{\tau} = 9,6 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}. \quad (162)$$

Die in den Tabellen angegebenen Werte $A_{2 \rightarrow 1}$ sind aus (161) und (162) bestimmt, wobei gilt:

$$\frac{1}{\tau} = A(4046) + A(4358) + A(5461). \quad (163)$$

Die so berechneten Linienprofile sind in den Abb. 28 - 30 in relativen Einheiten aufgetragen.

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 4046,56 \text{ \AA} \\ A_2 \rightarrow 1 &= 1,66 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1} \\ g_2 &= 3 \\ g_1 &= 1 \\ C_6 &= 9,5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}\end{aligned}$$

HFS-Komponenten:

Komponente i	Frequenzabstand $\Delta \tilde{\nu}_i \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	rel. Intensität α_i	Atomgewicht M_i
1	0	0,296	202
2	- 0,769	0,057	199
3	- 0,4188	0,066	201
4	- 0,0559	0,101	198
5	- 0,0294	0,233	200
6	+ 0,0294	0,067	204
7	+ 0,2446	0,044	201
8	+ 0,3064	0,114	199
9	+ 0,6426	0,022	201

Tab. 4: Daten zur Berechnung des Linienprofils Hg 4047 $\text{\AA}$

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= 4358,33 \text{ \AA} \\
 A_2 \rightarrow 1 &= 3,95 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1} \\
 g_2 &= 3 \\
 g_1 &= 3 \\
 C_6 &= 9,4 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}
 \end{aligned}$$

HFS-Komponenten:

Komponente i	Frequenzabstand $\Delta \tilde{\nu}_i$ [cm^{-1}]	rel. Intensität α_i	Atomgewicht M_i
1	0	0,295	202
2	- 1,0166	0,019	199
3	- 0,6104	0,020	201
4	- 0,2788	0,038	199
5	- 0,1988	0,018	201
6	- 0,144	0,046	201
7	- 0,079	0,002	196
8	- 0,057	0,101	198
9	- 0,030	0,233	200
10	+ 0,030	0,067	204
11	+ 0,053	0,006	201
12	+ 0,0588	0,095	199
13	+ 0,1992	0,004	201
14	+ 0,451	0,018	201
15	+ 0,5194	0,020	201
16	+ 0,7966	0,019	199

Tab. 5: Daten zur Berechnung des Linienprofils Hg 4358 $\text{\AA}$

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 5460,73 \text{ \AA} \\ A_{2 \rightarrow 1} &= 3,95 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1} \\ g_2 &= 3 \\ g_1 &= 5 \\ C_6 &= 8,9 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}\end{aligned}$$

HFS-Komponenten:

Komponente i	Frequenzabstand $\Delta \tilde{\nu}_i \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	rel. Intensität α_i	Atomgewicht M_i
1	0	0,296	202
2	- 0,7557	0,001	201
3	- 0,4663	0,012	201
4	- 0,3186	0,057	199
5	- 0,2623	0,002	201
6	- 0,0923	0,014	201
7	- 0,0883	0,053	201
8	- 0,0590	0,101	198
9	- 0,0310	0,233	200
10	- 0,0005	0,102	199
11	+ 0,0030	0,076	204
12	+ 0,1257	0,011	201
13	+ 0,1961	0,028	201
14	+ 0,3057	0,011	201
15	+ 0,7568	0,011	199

Tab. 6: Daten zur Berechnung des Linienprofils Hg 5461 $\text{\AA}$

Die aus den gemessenen Transmissionswerten berechneten Besetzungsdichten n_0 , n_1 , n_2 sind in den Abb. 31 - 33 für verschiedene Neutralgastemperaturen bzw. -dichten als Funktion des Entladungsstromes i_E angegeben. Wir betrachten zunächst die Besetzung des Niveaus 6^3P_0 in Abb. 31. Für alle vier betrachteten Temperaturen steigt die Besetzungsdichte bei kleinen Entladungsströmen stark mit i_E an. Bei den Temperaturen 16°C und 32°C durchläuft die Besetzungsdichte nach diesem Anstieg ein Maximum bei ca. 100 mA, um danach wieder abzufallen. Dieser Abfall wird mit wachsender Temperatur immer schwächer und ist bei $T = 42^\circ\text{C}$ nicht mehr zu erkennen. Bei $T = 76^\circ\text{C}$ steigt die Besetzungsdichte im ganzen untersuchten Bereich monoton mit i_E an.

Für die Besetzungsdichte des Niveaus 6^3P_2 (vgl. Abb. 33) findet sich qualitativ das gleiche Verhalten. Die Dichten liegen jedoch um einen Faktor 3 höher als im Falle des Niveaus 6^3P_0 .

Auch die Besetzungsdichte n_1 des Resonanzniveaus, die in Abb. 32 aufgetragen ist, verhält sich qualitativ ähnlich, wenn auch hier schon bei $T = 42^\circ\text{C}$ ein monotoner Anstieg mit i_E zu finden ist. Die Dichten für $T = 16^\circ\text{C}$ wurden für das Resonanzniveau nicht ausgewertet, da sich die gemessene Transmission hier innerhalb der Fehlergrenze nicht von $T = 1$ unterscheidet (vgl. Abb. 13).

In Abb. 34 sind die Besetzungsdichten n_0 , n_1 , n_2 bei einer Neutralgastemperatur von $T = 42^\circ\text{C}$ gemeinsam als Funktion des Entladungsstromes i_E aufgetragen. Hier wird noch einmal das Verhältnis der Besetzungsdichten untereinander deutlich gemacht: Am stärksten besetzt sind die Niveaus 6^3P_2 , gefolgt von den Niveaus 6^3P_1 und 6^3P_0 .

Zusätzlich eingetragen sind die nach (41) - (43) mit den T_e, n_e -Werten nach ⁵⁰ und den Werten für die Ratenkoeffizienten der Elektronenstöße nach ⁷⁹ berechneten Besetzungsdichten. Für die T_e -Verläufe der Ratenkoeffizienten S_{01} und S_{02} , die die Elektronenstöße vom Niveau 6^3P_0 zu den Niveaus 6^3P_1 und 6^3P_2 beschreiben, wurden analog zu Abschn. 3.2.1. wieder folgende Beziehungen verwendet

$$\begin{aligned} S_{01} &= 2 \cdot S_{12} \\ S_{02} &= S_{12} \end{aligned} \quad (164)$$

mit S_{12} nach ⁷⁹.

Die Rechnungen wurden nur in dem Bereich durchgeführt, in dem die Diffusion der angeregten Atome vernachlässigt werden kann ($i_E > 100 \text{ mA}$).

Die Rechnungen sind den Meßwerten von n_1 bei $i_E = 1 \text{ A}$ angepaßt. Dadurch ist der einzige freie Parameter der Rechnung, nämlich die relative Entleerung der Niveaus durch die Emission der Resonanzlinie, A_{eff}/n_e , ebenfalls festgelegt. Wir erhalten mit $n_e = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (vgl. ⁵⁰)

$$A_{\text{eff}} = 1,7 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \quad (165)$$

und mit

$$A(2537 \text{ Å}) = 8,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \quad (166)$$

ergibt sich so ein escape factor von

$$g = 2,0 \cdot 10^{-2} \quad (167)$$

in befriedigender Übereinstimmung mit dem nach (160) berechneten Wert $g = 1,5 \cdot 10^{-2}$ (vgl. Abb. 27).

Die Rechnungen geben die Absolutwerte der gemessenen Besetzungsdichten und die relative Besetzung untereinander gut wieder (vgl. auch Tab. 1). Wesentlich schlechter wird jedoch der Verlauf der Dichten mit dem Entladungsstrom wiedergegeben, vor allem der i_E -Verlauf von n_2 . Diese Abweichungen des gerechneten Verlaufes sind mit Sicherheit auf die Ungenauigkeiten der angegebenen Daten für die Ratenkoeffizienten zurückzuführen.

Der Verlauf der Besetzungsdichten mit steigendem Entladungsstrom setzt sich nämlich zusammen aus einem Abfall, der durch ein Absinken der Elektronentemperatur T_e (vgl. ⁵⁰) verursacht wird, und einem Anstieg aufgrund der Abnahme von A_{eff}/n_e (vgl. (41) - (43) bzw. Abb. 6 - 8), der durch die Zunahme von n_e mit dem Entladungsstrom bedingt ist. Ungenauigkeiten der Ratenkoeffizienten können das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Prozessen empfindlich stören und so zu starken Abweichungen von den Meßwerten führen.

Andererseits erklärt dieses Zusammenspiel von Zu- und Abnahme der Dichten aufgrund voneinander unabhängiger Prozesse auch Dichte-Verläufe, wie sie von uns für kleine Temperaturen ($T = 16^\circ\text{C}$, 32°C) in Abhängigkeit vom Entladungsstrom gemessen wurden (vgl. Abb. 31 - 33). Nach Messungen in einem engeren Entladungsrohr¹⁰⁷ fällt die Elektronentemperatur bei niedrigen Neutralgastemperaturen wesentlich schneller mit dem Entladungsstrom ab, als dies bei höheren Temperaturen der Fall ist. Nimmt man diesen T_e -Verlauf auch für unsere Geometrie als gegeben an, so erklärt dies - wie oben beschrieben - den Abfall der Besetzungsdichte mit steigendem Entladungsstrom.

Ein quantitativer Vergleich der von uns ermittelten Besetzungsdichten mit den in¹⁰⁸ angegebenen ist in Tab. 7 durchgeführt.

	KOEDAM u. KRUIHOF ¹⁰⁸		diese Arbeit		$\Delta(n \cdot A) [\%]$
	$n [\text{cm}^{-3}]$	$n \cdot A [\text{cm}^{-3}\text{sec}^{-1}]$	$n [\text{cm}^{-3}]$	$n \cdot A [\text{cm}^{-3}\text{sec}^{-1}]$	
n_0	$4,3 \cdot 10^{11}$	$6,6 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{18}$	+ 13,6
n_1	$3,9 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	$4,7 \cdot 10^{11}$	$1,86 \cdot 10^{19}$	+ 16
n_2	$7,2 \cdot 10^{11}$	$3,75 \cdot 10^{19}$	$1,35 \cdot 10^{12}$	$5,3 \cdot 10^{19}$	+ 41

Tab. 7: Vergleich der gemessenen Besetzungsdichten n und der Übergangswahrscheinlichkeiten der spontanen Emission bei $i_E = 400 \text{ mA}$, $T = 42^\circ\text{C}$ mit Literaturwerten¹⁰⁸

Wir erkennen, daß unsere Werte insgesamt höher liegen, wobei die Zunahme mit steigender Besetzungsdichte größer wird. Diese Zunahme beruht allerdings nur zum Teil auf dem bei uns zur Berechnung verwendeten Voigt-Profil gegenüber dem in¹⁰⁸ verwendeten Doppler-Profil. Wie aus (115) und (99) ersichtlich, liefern die Transmissionswerte nur das Produkt $n \cdot A$ aus Besetzungsdichte und Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission. Da die in¹⁰⁸ verwendeten Übergangswahrscheinlichkeiten A von den von uns verwendeten neueren Werten verschieden sind, eignen sich zum Vergleich nur die Werte $n \cdot A$. Auch hier ist deutlich zu sehen, daß mit wachsendem $n \cdot A$ die relative Zunahme gegenüber¹⁰⁸ größer wird. Dieses Verhalten ist nach den Rechnungen zur Resonanzabsorption zu erwarten. Auch dort wird der Unterschied bei Verwendung der beiden verschiedenen Linienprofile mit wachsendem $A(2537 \text{ \AA}) \cdot n_{\text{Hg}}$, d.h. mit wachsender Temperatur, immer größer.

4.7. Die Radialverläufe für die Besetzungsdichten der 6^3P -Zustände

Für die Berechnung der Ratenkoeffizienten R_{**} nach (78, 1) benötigen wir neben der Besetzungsdichte n_* der 6^3P -Zustände in der Achse auch deren Radialverläufe, da in die quantitative Berechnung das Integral über diese Verläufe eingeht. Das Meßverfahren zur Gewinnung dieser Verläufe ist in Abschn. 4.1. beschrieben. Die Messungen sind hier bei weitem nicht so gut reproduzierbar, wie es bei der side-on-Messung der Fall war. Wir müssen hier von einem Fehler von ca. 20 % ausgehen.

Die Absolutwerte der Besetzungsdichten, die wir aus den end-on-Messungen mit (116) ermittelt haben, sind in den Abb. 31 - 33 jeweils gesondert eingetragen. Sie stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den aus den side-on-Messungen erhaltenen Werten überein.

Ein Beispiel für einen gemessenen Radialverlauf ist in Abb. 35 angegeben. Zusätzlich eingetragen ist eine angepaßte Kurve der Form

$$f(r) = 1 - \left| \frac{r}{R} \right|^a, \quad (167)$$

die wir für die spätere numerische Berechnung der Ratenkoeffizienten benutzen. Der Exponent a wird dabei jeweils durch Mittelung über die Meßwerte gewonnen. Die mit (167) beschriebenen Verläufe stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit gut mit den Meßwerten überein. Größere Abweichungen treten nur bei sehr kleinen Entladungsströmen auf ($i_E < 25$ mA). Dort sind die Profile sehr schmal und weisen einen gemessenen Verlauf auf, der eher mit einer Glockenkurve zu beschreiben ist. Mit wachsenden Entladungsströmen weiten sich die Profile schnell auf, um bei höheren Strömen relativ konstant zu bleiben. Ein Einfluß der Gastemperatur bzw. der Hg-Neutralgasdichte konnte nicht festgestellt werden.

Die so bestimmten Werte für die in (167) auftretenden Exponenten a_0, a_1, a_2 sind in Abb. 36 in Abhängigkeit vom Entladungsstrom aufgetragen. Es ergeben sich Verläufe, die bei kleinen Strömen rasch ansteigen und bei höheren Strömen relativ flach verlaufen. Dieser Verlauf der Exponenten beschreibt gerade den oben qualitativ beschriebenen Prozeß der Aufweitung der Radialprofile mit wachsendem Entladungsstrom. Innerhalb der Meßgenauigkeit sind die gefundenen Exponenten in dem von uns untersuchten Bereich unabhängig von der Neutralgastemperatur.

Eine befriedigende Erklärung für die Aufweitung des Profils mit dem Entladungsstrom kann nicht gegeben werden. In ⁷¹ werden die dort ebenfalls so festgestellten Änderungen des Profils auf Änderungen der Neutralgastemperatur zurückgeführt. Dieser Effekt scheint uns zu gering, um so deutliche Änderungen herbeizuführen. Auch die in ¹³⁶ gefundene hohe Reflexion für angeregte Teilchen an der Wand erklärt nicht die Aufweitung des Profils mit dem Entladungsstrom. Der glockenförmige Verlauf für kleine Entladungsströme könnte jedoch auf diesen Effekt zurückzuführen sein.

5. Die Ratenkoeffizienten der Hg_2^+ -Bildung

5.1. Bestimmung der Ratenkoeffizienten mit Hilfe der linearen Optimierung

Zu Beginn dieser Arbeit haben wir gezeigt, daß die Ionenmolekülbildung in unserer Entladung ausschließlich auf dem Prozeß der excited-pair-Ionisierung beruht. Als Ausgangsreaktanten haben wir dabei die $\text{Hg } 6^3\text{P}$ -Zustände ermittelt. Andererseits haben wir mit Hilfe von Transmissionsmessungen die Besetzungsdichten dieser 3P -Zustände bestimmt. Aus der Zusammenfassung beider Ergebnisse können wir nun quantitativ die Ratenkoeffizienten für die Bildungsprozesse des Ionenmoleküls Hg_2^+ ermitteln.

Wir gehen dabei von den Absolutwerten des ambipolaren Diffusionsstromes aus und erhalten mit (24) und (73, I)

$$j_a [\text{Hg}_2^+] = \frac{1}{R} \left(a_{00} R_{00} n_0 n_0 + a_{01} R_{01} n_0 n_1 + a_{02} R_{02} n_0 n_2 + a_{11} R_{11} n_1 n_1 + a_{12} R_{12} n_1 n_2 + a_{22} R_{22} n_2 n_2 \right) \quad (168)$$

Dabei bedeutet

$$a_{ij} = \int_0^R r \left(1 - \left| \frac{r}{R} \right|^{a_i} \right) \left(1 - \left| \frac{r}{R} \right|^{a_j} \right) dr \quad (169)$$

$$= R^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{a_i + 2} - \frac{1}{a_j + 2} + \frac{1}{a_i + a_j + 2} \right)$$

das Integral über die Radialverteilungen der 6^3P -Zustände, wobei die a_i die in Abschn. 4.6. gefundenen Exponenten darstellen.

Für die weiteren Rechnungen schreiben wir (168) noch um und erhalten schließlich

$$j_a [\text{Hg}_2^+] = \frac{1}{R} \sum_{\substack{i,j=0 \\ i \neq j}}^2 a_{ij} R_{ij} n_i n_j \quad (170)$$

Den ambipolaren Diffusionsstrom $j_a[\text{Hg}_2^+]$ bestimmen wir aus unseren Meßwerten für das Ionenstromverhältnis α und dem ambipolaren Diffusionsstrom für die Elektronen.

Die Elektronendichten und deren Radialprofile sind aus Messungen ⁵⁰ sehr genau bekannt und damit auch deren ambipolarer Diffusionsstrom $j_{a,e}$. Mit

$$j_{a,e} = j_a[\text{Hg}_2^+] + j_a[\text{Hg}^+] \quad (171)$$

und dem Meßwert

$$\alpha = \frac{j_a[\text{Hg}_2^+]}{j_a[\text{Hg}^+]} \quad (172)$$

ernalten wir

$$j_a[\text{Hg}_2^+] = j_{a,e} \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (173)$$

Nach ⁶³ gilt andererseits

$$j_{a,e} = -D_a \cdot \frac{\partial n_e}{\partial r} \quad (174)$$

mit dem ambipolaren Diffusionskoeffizienten

$$D_a = \bar{b} \cdot U_e \quad (175)$$

wobei nach ⁶² für die Beweglichkeit $\bar{b}$ gilt:

$$\bar{b} = \frac{n[\text{Hg}^+]}{n_e} \cdot b_{\text{Hr}}(\text{Hg}^+) + \frac{n[\text{Hg}_2^+]}{n_e} \cdot b_{\text{Hr}}(\text{Hg}_2^+) \quad (176)$$

Mit den Beweglichkeiten aus (13) und (15) gilt schließlich:

$$D_a = b_n (Hg^+) \cdot U_e . \quad (177)$$

Weiter ist $n_e(r)$ nach ⁵⁰ in guter Näherung eine Besselfunktion

$$n_e(r) = n_{e,0} \cdot J_0\left(\frac{2,4}{R} r\right) , \quad (178)$$

so daß schließlich gilt:

$$\frac{1}{R} \sum_{\substack{i,j=0 \\ i \neq j}}^2 a_{ij} R_{ij} n_i n_j = - \frac{\alpha}{1+\alpha} b_n (Hg^+) U_e n_e \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(J_0\left(\frac{2,4}{R} r\right) \right) \Big|_R . \quad (179)$$

(179) erlaubt die Berechnung der sechs Unbekannten R_{ij} aus irgend sechs verschiedenen Meßpunkten, bei denen der Entladungsstrom oder der Hg-Dampfdruck variiert. Ein ähnliches Verfahren wird in ¹³⁷ angewendet, wo eine zylindrische Hohlkathodenentladung in Ar + H₂O in Abhängigkeit vom Radius untersucht wird. Die aus den gemessenen Radialverläufen ermittelten Ratenkoeffizienten konnten so auf einen Faktor 2 genau bestimmt werden.

Die naneliegendste Methode zur Berechnung der sechs Ratenkoeffizienten aus der Gesamtheit der Meßpunkte ist der auf der Methode der kleinsten Quadrate beruhende "Ausgleich vermittelnder Beobachtungen" (vgl. z.B. ¹³⁸). Diese Methode eliminiert jedoch wie alle derartigen Methoden nur zufällige Fehler. Bestehen zudem noch systematische Fehler, die sich bei einzelnen Meßgrößen unterschiedlich auswirken, so können erhebliche Fehler in der Berechnung auftreten. Derartige Fehler sind bei uns z.B. die Übergangswahrscheinlichkeiten des sichtbaren Triplets bei der Bestimmung der Besetzungsdichten n_i . Zwar kann der Fehler in der Dichte selbst leicht ermittelt werden, da (115) in Strenge nur das Produkt $n \cdot A$, d.h. Besetzungsdichte mal der Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission, liefert, der Einfluß auf die Lösung des Gleichungssystems (179) ist aber nicht eindeutig zu klären, zumal die verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten mit verschiedenen Fehlern behaftet sein können. Tatsächlich liefert

eine Berechnung nach der Methode des Ausgleichs vermittelnder Beobachtungen auch negative Werte, so z.B. für R_{00} , R_{12} , R_{22} .

Es muß daher die physikalisch sinnvolle Forderung gestellt werden, bei minimalem Fehler nur nicht-negative Ratenkoeffizienten zuzulassen. Eine Methode, diese Forderung in mathematischer Form an den Lösungen anzubringen, ist die der "linearen Optimierung" ¹³⁹⁻¹⁴². Diese Methode ist im Zuge der Entwicklung der Operations Research sehr stark ausgebaut worden und findet in zunehmendem Maße auch bei der Beurteilung von Messungen Anwendung ^{140,143}. Eine kurze Darstellung der Lösung als Problem der linearen Optimierung ist im Anhang B wiedergegeben. Wir erhalten mit dieser Methode folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned}
 R_{00} &= 7,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \\
 R_{01} &= 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \\
 R_{02} &< 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \\
 R_{11} &= 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \\
 R_{12} &= 3,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \\
 R_{22} &< 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}
 \end{aligned} \tag{180}$$

Aus den im Anhang B beschriebenen Rechnungen ergibt sich ein Fehler von ± 50 %. Das entspricht in etwa der Genauigkeit in ¹³⁷. Eine Strom- oder Temperaturabhängigkeit konnte innerhalb dieser Genauigkeit nicht festgestellt werden.

5.2. Diskussion der Ratenkoeffizienten

Aus der Literatur ist bisher nur die Messung eines Ratenkoeffizienten R_{01} in Hg bekannt ⁴². Dort wird Hg-Dampf im Druckbereich 0.1 - 3 Torr mit der Resonanzstrahlung 2537 Å bestrahlt und aus dem zwischen zwei Plattenelektroden fließenden Strom der Ratenkoeffizient R_{01} zu $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert liegt nahezu eine Zehnerpotenz über dem höchsten von uns bestimmten R_{11} . Bei der Bestimmung in ⁴² wird angenommen, daß nur Stöße zwischen n_0 und n_1 zur Bildung von Molekülonen beitragen. Dabei sind die Besetzungsdichten n_0 und n_1

jeweils nur berechnet worden. Aufgrund der Resonanzabsorption ⁸³ sind jedoch bei diesen relativ hohen Druckbereichen auch relativ hohe Besetzungsdichten n_1 zu erwarten. Der Beitrag der n_1+n_1 -Stöße dürfte daher in diesem Fall mit Sicherheit nicht vernachlässigt werden. Weitere Werte sind aus der Literatur nicht bekannt. Der Vergleich unserer Werte mit Ratenkoeffizienten für die homonukleare assoziative Ionisierung (2), die ja qualitativ den gleichen Prozeß darstellt, zeigt jedoch, daß diese in der gleichen Größenordnung liegen ¹⁴⁴.

In Abb. 37 haben wir noch einmal die berechneten R_{ij} gegen die Summe der Anregungsenergien der beiden Stoßpartner aufgetragen. Zusätzlich eingetragen sind auf der Energieskala die Ionisierungsenergien für die beiden Ionen Hg_2^+ und Hg^+ . Hier erklärt sich die unterschiedliche Größe der Ratenkoeffizienten in anschaulicher Weise. Die zur Verfügung stehende Energie bei dem Stoß n_0+n_0 liegt 0,26 eV unterhalb der Ionisierungsenergie des Hg_2 . Das Molekülion kann daher nur bei hoher kinetischer Energie der beiden Stoßpartner entstehen. Da wir für die Geschwindigkeit der Atome eine Maxwellverteilung mit der Temperatur der Gefäßwand voraussetzen können, ist der Anteil der schnellen Atome gering und daher auch R_{00} .

Für die Stöße n_0+n_1 und n_1+n_1 liegen die zur Verfügung stehenden Energien knapp unterhalb bzw. überhalb der Ionisierungsenergie $E_i(Hg_2)$. Das bedeutet, daß jeder Stoß energetisch zur Molekülionenbildung führen kann. Die Ratenkoeffizienten sind dementsprechend groß.

Bei dem Stoß n_1+n_2 , dessen Ausgangsenergie nur 0,08 eV unterhalb der Ionisierungsenergie des Hg -Atoms liegt, dissoziieren die Stoßprodukte von Stoßpartnern hoher kinetischer Energie sofort zu $Hg^+ + Hg + e$. Diese Stöße tragen daher nicht zur Molekülionenbildung bei, und der Ratenkoeffizient R_{12} wird dementsprechend kleiner. Das gleiche gilt für Stöße n_2+n_2 . Hier können bereits Stöße mit verschwindender kinetischer Energie zur Bildung eines Atomions führen. Das Molekülion entsteht hier nur als instabiles Zwischenprodukt. Das erklärt den verschwindenden Ratenkoeffizienten R_{22} .

Ungeklärt bleibt das Verschwinden des Ratenkoeffizienten R_{02} , von dem man aus dieser Betrachtung heraus erwartet, daß er zwischen den Werten für R_{11} und R_{12} liegen würde. Hier kann nur eine weitere Analyse des Potentialschemas für Hg - Hg -Stöße Klarheit schaffen.

6. Schlußbemerkung

Mit der Angabe von Zahlenwerten für die Ratenkoeffizienten der Ionenmolekülbildung durch die excited-pair-Ionisierung des Quecksilbers ist das Ziel dieser Arbeit erreicht.

Der Weg führte über die Klärung des Bildungsprozesses, der als solcher zwar bekannt, aber für jede Entladung doch neu zu bestimmen ist, und über die Bestimmung der Besetzungsdichten der Hg 6^3P -Zustände, die sich als Ausgangszustände für die Ionenmolekülbildung erwiesen.

Auf diesem Weg wurden neue Erkenntnisse gewonnen, die die inneren Mechanismen dieser Hg-Ar-Entladungen betreffen. Die beiden wichtigsten sind in der Arbeit ausführlich diskutiert: Zum einen der Einfluß des Füllgases auf das Absorptionslinienprofil des Quecksilbers und dessen Auswirkungen auf die Bestimmung der Besetzungsdichten, zum anderen betreffen sie die Wechselwirkung der Hg 6^3P -Niveaus untereinander.

Beide Punkte, ebenso wie die quantitative Klärung des Molekulationen-Bildungsprozesses, runden das Bild der Hg-Ar-Niederdruckentladung weiter ab. Diese Entladung ist nicht zuletzt wegen ihrer hohen technischen Bedeutung eine der am besten untersuchten und wohl auch verstandenen.

Anhang A

Zur Gültigkeit der Beziehung (93)

Bei der Ableitung des Absorptionskoeffizienten (99) wurde die Gültigkeit von

$$\int_0^{\infty} n(\nu) \cdot \nu \cdot d\nu = \nu_0 N \quad (93)$$

vorausgesetzt, d.h. der Frequenzbereich mit nicht verschwindender Dichte $n(\nu)$ der absorbierenden Atome wird klein gegen die Frequenz ν_0 der Linienmitte angenommen. Die Gültigkeit muß jedoch in Strenge für jedes einzelne Linienprofil nachgeprüft werden.

Für ein Doppler-Profil

$$P_D(\nu) = k_1 \cdot \exp(-k_2 (\nu - \nu_0)^2) \quad (A 1)$$

$k_1, k_2 = \text{const.}$

ist (93) immer erfüllt, wenn nur gilt

$$T > 0, \quad v \ll c, \quad (A 2)$$

wobei v die mittlere Geschwindigkeit der absorbierenden Atome darstellt:

$$v = \left(\frac{8 k_B T}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A 3)$$

(M Atommasse)

Für den Fall eines Lorentzprofils

$$P_L(\nu) = \frac{c_1^2}{(\nu - \nu_0)^2 + c_2^2} \quad (A 4)$$

$c_1, c_2 = \text{const} < \nu_0$

divergiert (93) jedoch. (A 4) gilt physikalisch jedoch nicht für den ganzen Integrationsbereich von (93), da die das Lorentzprofil liefernden Theorien nur Näherungen sind, die jeweils nur bis zu bestimmten Grenzfrequenzen ν_{gr} gelten. So wurde z.B. für den Fall der uns interessierenden Druckverbreiterung experimentell nachgewiesen¹⁴⁵, daß die fernen Linienflügel stärker als $(\nu - \nu_0)^{-3}$ abfallen. (93) behält dann auch für ein Lorentz-Profil seine Gültigkeit, wenn der Abfall für $\nu > \nu_{gr}$ stärker als ν^{-2} ist und wenn gilt

$$\nu_0 \gg c_s \cdot \ln \frac{\nu_{gr}}{\nu_0} \quad (c_s < \nu_0). \quad (A 5)$$

Diese Bedingung ist natürlich auch für extrem breite Linienprofile immer erfüllt.

Anhang B

Die Berechnung der Ratenkoeffizienten als Problem der linearen Optimierung

Probleme der linearen Optimierung lassen sich im allgemeinen auf die folgende Gestalt bringen ¹³⁹⁻¹⁴²:

Zu optimieren (maximieren bzw. minimieren) ist eine in den n unabhängigen Variablen x_i lineare Funktion Z (Zielfunktion)

$$Z = \sum_{i=1}^n \alpha_{oi} x_i = \text{Opt}! \quad (\text{B } 1)$$

unter Gültigkeit der Restriktionen

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ji} x_i = y_j \quad \left(\begin{matrix} j = 1 \dots m \\ m \leq n \end{matrix} \right) \quad (\text{B } 2)$$

und der Nichtnegativitätsbedingung

$$x_i \geq 0 \quad (i = 1 \dots n). \quad (\text{B } 3)$$

Bei den Restriktionen werden im allgemeinen auch Ungleichungen zugelassen, die dann durch Einführung von sogenannten "Schlupfvariablen" in die Form (B 2) gebracht werden. Auch diese Schlupfvariablen müssen (B 3) genügen.

Zur Lösung des Problems sucht man zunächst eine zulässige Basislösung, d.h. eine Lösung, die (B 2) und (B 3) erfüllt. Danach wird nach einem geeigneten Verfahren solange die Basis verändert, bis (B 1) erfüllt ist. Eines dieser Verfahren ist der "SIMPLEX-Algorithmus", der das Optimum bei linear unabhängigen Restriktionen nach endlich vielen Schnitten erreicht ¹³⁹⁻¹⁴².

Um das Verfahren der linearen Optimierung auf unseren Fall anwenden zu können, schreiben wir zunächst (179) um in

$$\sum_{i=1}^6 \alpha_{ji} x_i = (1 + \varepsilon_j) y_j \quad (j = 1 \dots m) \quad (B 4)$$

mit

$$\alpha_{j, k+l+1 + \text{sign}(k)} = (a_{kel} \cdot n_k \cdot n_l)_j \quad \left(\begin{matrix} k, l = 0 \dots 2 \\ l = k \end{matrix} \right) \quad (B 5)$$

$$x_{k+l+1 + \text{sign}(k)} = R_{kel}$$

$$y_j = -R \cdot \frac{\alpha_j}{1 + \alpha_j} \cdot b_{Av}(H_0^+) \cdot U_e \cdot n_e \cdot \frac{\partial}{\partial r} J_0\left(\frac{2,4}{R} r\right) \Big|_R$$

ε_j ist der relative Fehler in der j-ten Gleichung, der auftritt, wenn ein fester Lösungsvektor $x_1 \dots x_6$ in diese Gleichung eingesetzt wird.

Es ist nun das Ziel, die Summe aller Fehler zu minimieren. Die Methode der kleinsten Quadrate läßt sich hier nicht anwenden, da dann die Zielfunktion $Z = \sum \varepsilon_j^2$ nicht mehr linear ist. Zwar können bereits einzelne Fälle nicht-linearer Optimierung gelöst werden, aber auch in diesen Fällen ist der Rechenaufwand sehr groß ¹⁴⁶. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Summe der Fehlerbeträge zu minimieren

$$Z = \sum_{j=1}^m |\varepsilon_j| = \min! \quad (B 7)$$

Dies führt aber wegen der Unstetigkeit der 1. Ableitung zu Schwierigkeiten. Einen eleganten Weg, diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat STAHLKNECHT ¹⁴³ angegeben. Er setzt

$$\varepsilon_j = u_j - v_j \quad (j = 1 \dots m) \quad (B 8)$$

mit

$$\begin{aligned} u_j &\geq 0 \\ v_j &\geq 0 \end{aligned} \quad (j = 1 \dots m) \quad (B 9)$$

und verlangt

$$Z = \sum_{j=1}^m u_j + v_j = \text{Min!} \quad (\text{B } 10)$$

Mit Hilfe der Dreiecksungleichung kann gezeigt werden ¹⁴³, daß (B 7) und (B 10) identisch sind.

Mit (B 4), (B 5), (B 8) und (B 10) lautet also (179) als Optimierungsproblem ($y_j \neq 0$ für alle j):

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{j=1}^m u_j + v_j = \text{Min!} \\ \frac{1}{y_j} \sum_{i=1}^6 a_{ji} x_i - u_j + v_j &= 1 \quad (j = 1 \dots m) \end{aligned} \quad (\text{B } 11)$$

$$\begin{aligned} x_i &\geq 0 & (i = 1 \dots 6) \\ u_j &\geq 0 & (j = 1 \dots m) \\ v_j &\geq 0 & (j = 1 \dots m). \end{aligned}$$

Als zulässige Ausgangslösung kann hier o.B.d.A. gewählt werden:

$$\begin{aligned} x_i &= 0 & (i = 1 \dots 6) \\ u_j &= 0 & (j = 1 \dots m) \\ v_j &= 1 & (j = 1 \dots m). \end{aligned} \quad (\text{B } 12)$$

Die Lösung des Problems (B 11) wurde mit einem BASIC-Programm an einem HP 9830 A-Rechner durchgeführt. Wegen der beschränkten Speicherkapazität wurden jeweils nur 15 Meßpunkte berücksichtigt, also $m = 15$.

Die berechneten Werte für die Ratenkoeffizienten R_{ij} unterscheiden sich für die einzelnen Rechnungen maximal um einen Faktor 3. Die in (180) angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus diesen Rechnungen. Die beiden Koeffizienten R_{02} , R_{22} wurden bei keiner der durchgeführten Rechnungen in die Basis aufgenommen. Ihre Werte liegen also unterhalb der Rechengenauigkeit (10^{-14}). Die bei den einzelnen Rechnungen auftretenden Fehler ϵ_j waren nie größer als 20 %.

Literatur:

- 1) K.F. BONHOEFFER: Z. Physik. Chem. 113 (1924) 119
- 2) R.W. WOOD: Proc. Roy. Soc. 97A (1920) 455
- 3) H. SUHR: 11th Int. Conf. Phen. Ioniz. Gases, Invited Papers p. 413, Prag 1973
- 4) J. KISTEMAKER: 11th Int. Conf. Phen. Ioniz. Gases, Invited Papers p. 431, Prag 1973
- 5) T.M. PENNING: Naturwiss. 15 (1927) 818
- 6) B. GUDDEN: "Lichtelektrische Erscheinungen", p. 226, Springer Verlag, Berlin 1928
- 7) R.C. WILLIAMSON: Phys. Rev. 21 (1923) 107
- 8) K.H. KINGDON: Phys. Rev. 21 (1923) 408
- 9) G. HERTZ: Z. Phys. 18 (1923) 307
- 10) E.O. LAWRENCE a. N.E. EDLEFSEN: Phys. Rev. 34 (1929) 233
- 11) F.L. ARNOT a. J.C. MILLIGAN: Nature 135 (1935) 999
- 12) F.L. ARNOT a. M.B. M'EWEN: Proc. Roy. Soc. (London) A 166 (1938) 543
- 13) J.A. HORNBECK a. J.P. MOLNAR: Phys. Rev. 84 (1951) 621
- 14) W. KAUL a. R. TAUBERT: Z. Naturforsch. 17a (1962) 88
- 15) D. MORRIS: Proc. Phys. Soc. 68A (1955) 11
- 16) M. PAHL a. V. WEIMER: Z. Naturforsch. 13a (1958) 753
- 17) M. PAHL: Z. Naturforsch. 14a (1959) 239
- 18) M.S.B. MUNSON, J.L. FRANKLIN a. F.H. FIELD: J. Phys. Chem. 67 (1963) 1542
- 19) A. FEDER: Dipl.-Arbeit, München 1974 (wird veröff.)
- 20) M. SAPOROSCHENKO: Phys. Rev. 111 (1953) 1550
- 21) W. KAUL a. R. FUCHS: Z. Naturforsch. 15a (1960) 326
- 22) M. PAHL: Z. Naturforsch. 18a (1963) 1276
- 23) G. FRANCK, H. LODEMANN a. F. SCHIPP: 11th Int. Conf. Phen. Ioniz. Gases, p. 10, Prag 1973
- 24) G. FRANCK: Z. Naturforsch. 28a (1973) 1481

- 25) F.L. ARNOT a. J.C. MILLIGAN: Proc. Roy. Soc. (London) A 153 (1936) 359
- 26) F.L. ARNOT a. M.B. M'EWEN: Proc. Roy. Soc. (London) A 156 (1938) 133
- 27) Z. HERMAN a. V. CERMAK: 5th Int. Conf. Atom. Electron. Coll., p. 602, Leningrad 1967
- 28) R.D. HUDSON: J. Chem. Phys. 43 (1965) 1790
- 29) Y.T. LEE a. B.H. MAHAN: J. Chem. Phys. 42 (1965) 2893
- 30) R.A. WILLIAMS: J. Chem. Phys. 47 (1967) 4281
- 31) P.D. FOOTE a. F.L. MOHLER: Phys. Rev. 26 (1925) 195
- 32) R.K. CURRAN: J. Chem. Phys. 38 (1963) 2974
- 33) M.S.B. MUNSON, F.H. FIELD, a. J.L. FRANKLIN: J. Chem. Phys. 37 (1962) 1790
- 34) T.D. MARK: Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. 9 (1972) 387
- 35) Z. HERMAN u. V. CERMAK: Coll. Czech. Chem. Commun. 31 (1966) 649
- 36) Z. HERMAN u. V. CERMAK: Nature 199 (1963) 588
- 37) W. STEUBING: Physik. Z. 10 (1909) 787
- 38) G.F. ROUSE a. G.W. GIDDINGS: Proc. Natl. Acad. Sci. 11 (1925) 514
- 39) G.W. GIDDINGS a. G.F. ROUSE: Proc. Natl. Acad. Sci. 12 (1926) 447
- 40) P.D. FOOTE: Phys. Rev. 29 (1927) 609
- 41) F.G. HOUTERMANS: Z. Phys. 41 (1927) 619
- 42) K.L. TAN u. A.V. ENGEL: Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) 1 (1968) 258
- 43) G. FRANCK, H. LÜDEMANN u. F. SCHIPP: Verhandl. DPG (VI) 7 (1972) 130
- 44) G. FRANCK u. H. LÜDEMANN: Z. Naturforsch. 27a (1972) 1278
- 45) K. WOJACZEK u. A. RUTSCHER: Beitr. Plasmaphys. 3 (1963) 217
- 46) W. BEZ u. K.H. HÜCKER: Z. Naturforsch. 10a (1955) 714
- 47) L. TONKS u. I. LANGMUIR: Phys. Rev. 34 (1929) 876
- 48) D. BOHM: Characteristics of electrical discharges in magnetic fields ed. by A. GUTHRIE a. R.K. WALKERLING, McGraw Hill, New York 1949
- 49) W. OTT: Z. Naturforsch. 17a (1962) 962
- 50) W. VERWEIJ: Diss. Utrecht 1960
- 51) K. HENRICH u. K.G. MÖLLER: Z. Naturforsch. 29a (1974) 1276

- 52) TH. WASSERRAß: Gaselektronik I
BI-Hochschulschriften Bd. 742/742a, Zürich 1971
- 53) L.H. CHANIN u. M.A. BIONDI: Phys. Rev. 107 (1957) 1219
- 54) H.S.W. MASSEY, E.H.S. BURHOP, a. H.P. GILBODY: Electronic and ionic
impact phenomena, Vol. III, o. 1959, At the Clarendon Press, Oxford 1971
- 55) F.R. KOVAR: Phys. Rev. A 133 (1964) 681
- 56) M. NOVAK u. G. WAIDMANN: Z. angew. Phys. 31 (1971) 300
- 57) H. HELM, F. HOWORKA, F. HANDLE, F. EGGER, a. W. LINDINGER:
J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 7 (1974) 170
- 58) P. CLAUSING: Ann. Phys. 4 (1931) 471
- 59) P. CLAUSING: Ann. Phys. 5 (1932) 961
- 60) W. WALCHER: Z. Phys. 122 (1944) 62
- 61) M. SCHMIDT: Beitr. Plasmaphys. 6 (1966) 147
- 62) M. PAHL: Z. Naturforsch. 12a (1957) 632
- 63) W. SCHOTTKY: Phys. Z. 25 (1924) 635
- 64) E. SPENKE: Z. Phys. 127 (1950) 221
- 65) C. KENTY: J. Appl. Phys. 21 (1950) 1309
- 66) J.F. WAYMOUTH a. F. BITTER: J. Appl. Phys. 27 (1956) 122
- 67) M.A. CAYLESS: Brit. J. Appl. Phys. 14 (1963) 863
- 68) J.R. FORREST a. R.N. FRANKLIN: J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.) 2
(1969) 471
- 69) J. POLMAN a. P.C. DROP: J. Appl. Phys. 43 (1972) 1577
- 70) J. POLMANN, J.E. van der WERF, a. P.C. DROP: J. Phys. D (Appl. Phys.)
5 (1972) 266
- 71) F.A. UVAROV a. V.A. FABRIKANT: Opt. Spectr. 18 (1965) 541
- 72) Yu.M. KAGAN a. B. KASMALIEV: Opt. Spectr. 22 (1967) 293
- 73) S. SUCKEWER: Nukleonika 14 (1969) 893
- 74) G. FRÖHLICH a. K.H. SEWING: Z. Phys. 248 (1971) 61
- 75) H.W. DRAWIN: Z. Naturforsch. 25a (1970) 145
- 76) D.V. NORCROSS a. P.M. STONE: J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 3 (1968) 655

- 77) siehe 54) p. 1676 ff.
- 78) C. KENTY: Phys. Rev. 80 (1950) 95
- 79) M.A. GAYLESS: Brit. J. Appl. Phys. 10 (1959) 186
- 80) N.P. PENKIN a. T.P. REDKO: Opt. Spectrosc. 36 (1974) 258
- 81) N.P. PENKIN, T.P. REDKO a. N.A. KRYUKOV: Opt. Spectrosc. 37 (1974) 461
- 82) N.P. PENKIN a. T.P. REDKO: Opt. Spectrosc. 36 (1974) 132
- 83) T. HOLSTEIN: Phys. Rev. 72 (1947) 1212
T. HOLSTEIN: Phys. Rev. 83 (1951) 1159
- 84) G.C. KING a. A. ADAMS: J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 7 (1974) 1712
- 85) M. POPP, G. SCHÄFER a. E. BODENSTEDT: Z. Phys. 240 (1970) 71
- 86) G. FRÜHLICH a. K.H. SEWING: Z. Phys. 234 (1970) 42
- 87) O. KLEIN a. S. ROSSELAND: Z. Phys. 4 (1921) 46
- 88) W. LICHTEN: Phys. Rev. 109 (1958) 1191
- 89) R.C.M. LEARNER u. J. MORRIS: J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 4 (1971) 1236
- 90) T. ANDERSEN a. G. SPØRENSEN: J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 13 (1973) 369
- 91) A. LURIO: Phys. Rev. 140 (1965) A 1505
- 92) B.T. BARNES: J. Appl. Phys. 31 (1960) 852
- 93) P.D. JOHNSON: J. Opt. Soc. Am. 61 (1971) 1451
- 94) F.T. WU: JPL Technical Memorandum 33-596, Pasadena (1973)
- 95) S.N. SALINGER a. J.E. ROWE: J. Appl. Phys. 39 (1968) 4299
- 96) R. SCHADE: Z. Phys. 105 (1937) 595
- 97) R. SCHADE: Z. Phys. 103 (1938) 353
- 98) H. BÜTTNER: Z. Phys. 111 (1939) 750
- 99) M.A. BIONDI: Phys. Rev. 82 (1951) 453
- 100) M.A. BIONDI: Phys. Rev. 88 (1952) 660
- 101) J.A. BERBERET a. K.C. CLARK: Phys. Rev. 100 (1955) 506
- 102) R.A. PHANEUF, J. SKONIECZNY a. L. KRAUSE: Phys. Rev. A8 (1973) 2980
- 103) S. MROZOWSKI: Rev. Mod. Phys. 16 (1944) 160

- 104) S. GELLES, M.L. GANNING, A. J.P. STRAUSS: *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4609
- 105) J.L. KCHLEFF, J.J. OKSALA, A. J.J. LEROY: *Can. J. Chem.* 46 (1968) 199
- 106) J.L. FRANKLIN (Hsg.): *Ion-molecule reactions*, Butterworth, London 1972, Vol. 2, p. 606 ff.
- 107) F. SCHIPP: unveröffentl. Messungen
- 108) M. KOEDAM u. A.A. KRUTHOF: *Physica* 28 (1962) 80
- 109) A.C.G. MITCHEL u. M.W. ZEMANSKY: *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Univ. Press, Cambridge, 1934
- 110) A. UNSOLD: *Physik der Sternatmosphären*, 2. Aufl. Springer, Berlin, 1963
- 111) G. MOCK: Diss. München (1974)
- 112) B. ALPERT, A.O. MCCOUREY u. T. HOLSTEIN: *Phys. Rev.* 76 (1949) 1257
- 113) P.J. WALSH: *Phys. Rev.* 116 (1959) 511
- 114) S.I. KSYLOVA, L.A. LUZIOVA, V.A. SLYANIKOVA u. A.B. KHAKHAEV: *Opt. Spectrosc.* 27 (1969) 210
- 115) R. LEE: *J. Phys.* 84 (1971) 1640
- 116) S. TRAVING: *Über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien*, Braun, Karlsruhe, 1960
- 117) W. KLIMANN: *Spektroskopische Methoden der Druckverbreiterung* in: R. ROMPE u. M. STEENBECK (Hsg.): *Ergebnisse der Plasmaphysik und Gaselektronik*, Bd. 1, Akademie Vlg., Berlin, 1967
- 118) I.I. SOBELMANN: *Fortschr. d. Phys.* 5 (1957) 175
- 119) E. LINDHOLM: Diss. Uppsala 1942
- 120) H. MARGENAU: *Phys. Rev.* 40 (1932) 337
- 121) T. HOLSTEIN: *Phys. Rev.* 79 (1950) 744
- 122) A. UNSOLD u. V. WEIDEMANN: in *Stratton Festschrift "vistas in Astronomy"*, Bd. 1, London-New York, 1955, p. 249 ff.
- 123) H. JENSEN: *Z. Phys.* 80 (1933) 449
- 124) J. WARD, J. COOPER, E.W. SMITH: *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* 14 (1974) 555
- 125) W.G. SCHWEITZER jr.: *J. Opt. Soc. Am.* 53 (1963) 1066
- 126) J. BLAISE u. H. CHANTREL: *J. phys. radium* 18 (1937) 193
- 127) A.A. LAIDEL', V.A. PROKOPE'EV, S.M. RAISKII, V.A. SLANNYI u. E.Ya. SHREIDER: *Tables of Spectral Lines*, IFI/PLENUM, New York, 1970

- 128) T. GRYCOK: Acta Phys. Pol. A45 (1974) 525
- 129) J.H. INGOLD: J. Appl. Phys. 41 (1970) 94
- 130) M.A. WEINSTEIN: J. Appl. Phys. 33 (1962) 587
- 131) H.W. DRAWIN a. F. EMARD: Beitr. Plasmaphys. 13 (1973) 143
- 132) M. NISHIKAWA, Y. FUJII-IE, T. SUITA: J. Phys. Soc. Jap. 30 (1971) 528
- 133) C.H. CORLISS, W.R. BOZMAN: Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements. NBS Monograph 53, Washington, 1962
- 134) E. BRANNEN, F.R. HUNT, R.H. ADLINGTON, R.W. NICHOLLS: Nature 175 (1955) 810
- 135) Ya.F. VEROLAINEN, A.L. OSHEROVICH: Opt. Spectrosc. 20 (1966) 517
- 136) W. LENOIR, K.G. MOLLER: Z. Phys. B20 (1975) 201
- 137) W. LINDINGER: Phys. Rev. A7 (1973) 328
- 138) R. ZURMÜHL: Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, 2. Aufl. Springer Vlg., Berlin, 1957, p. 242 ff.
- 139) C.W. CHURCHMAN, R.L. ACKOFF, E.L. ARNOFF: Operations Research, Oldenburg Vlg., Wien, 1966, 3. Aufl. p. 257 ff.
- 140) R. SAUER, I. SZABO (Hrsg.): Mathematische Hilfsmittel des Ingenieurs, Teil III, Springer Vlg., Berlin 1968, p. 447 ff.
- 141) H.P. KONZI, H.G. TZSCHACH, C.A. ZEHNDER: Numerische Methoden der mathematischen Optimierung, Teubner Vlg., Stuttgart, 1967
- 142) H.J. ZIMMERMANN, J. ZIELINSKI: Lineare Programmierung, W.d. Gruyter Vlg., Berlin, 1971
- 143) P. STAHLKNECHT: Elektron. Datenverarbeitung 4 (1962) 170
- 144) siehe 106) p. 601 ff.
- 145) C.L. CHEN, A.V. PHELPS: Phys. Rev. A7 (1973) 470
- 146) H.P. KONZI, W. KRELLE: Nichtlineare Programmierung, Springer Vlg., Berlin, 1962

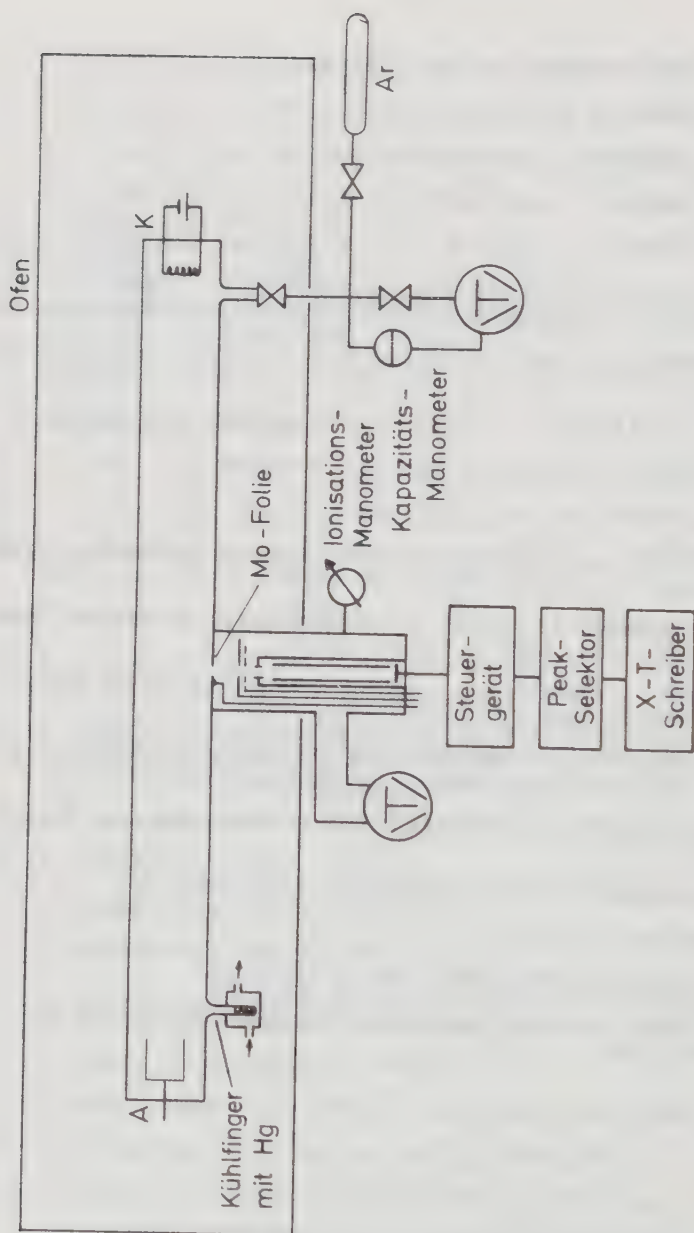


Abb. 1 Schematischer Aufbau zur Messung der effundierenden Ionenströme

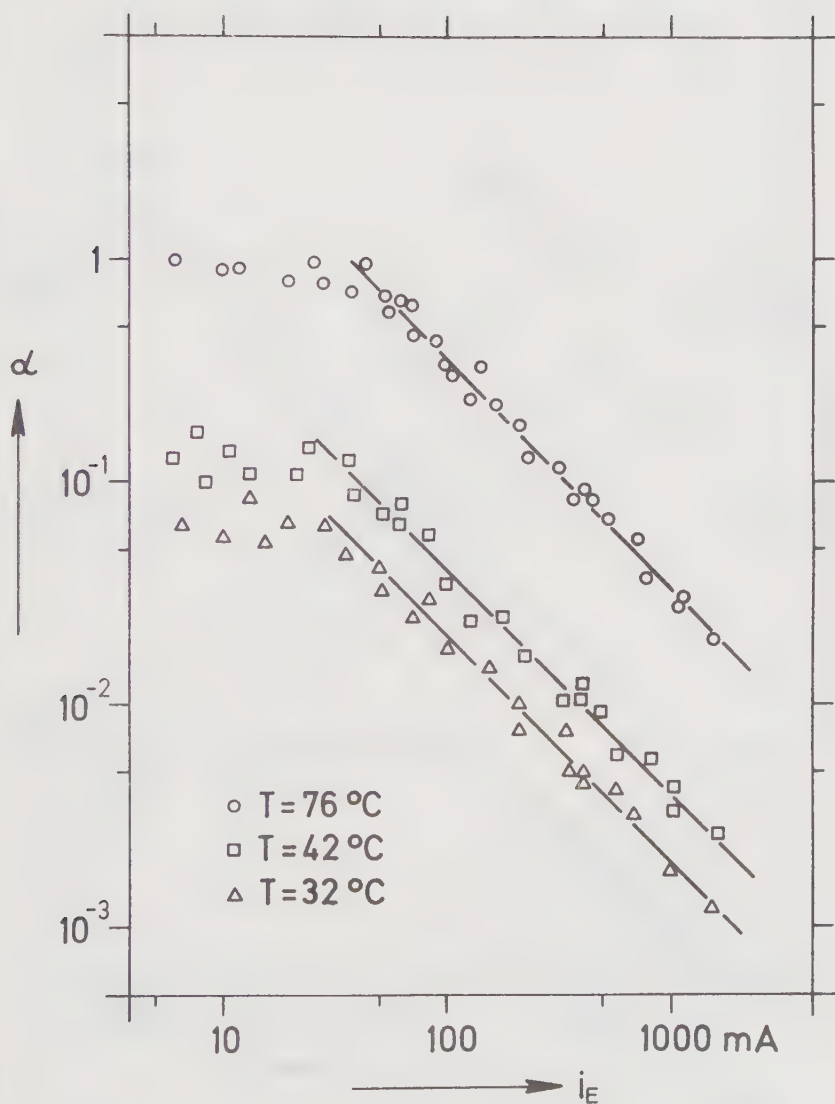


Abb. 2 Ionenstromverhältnis α als Funktion des Entladungsstromes i_E .
 Parameter ist die Temperatur des Kühlfingers

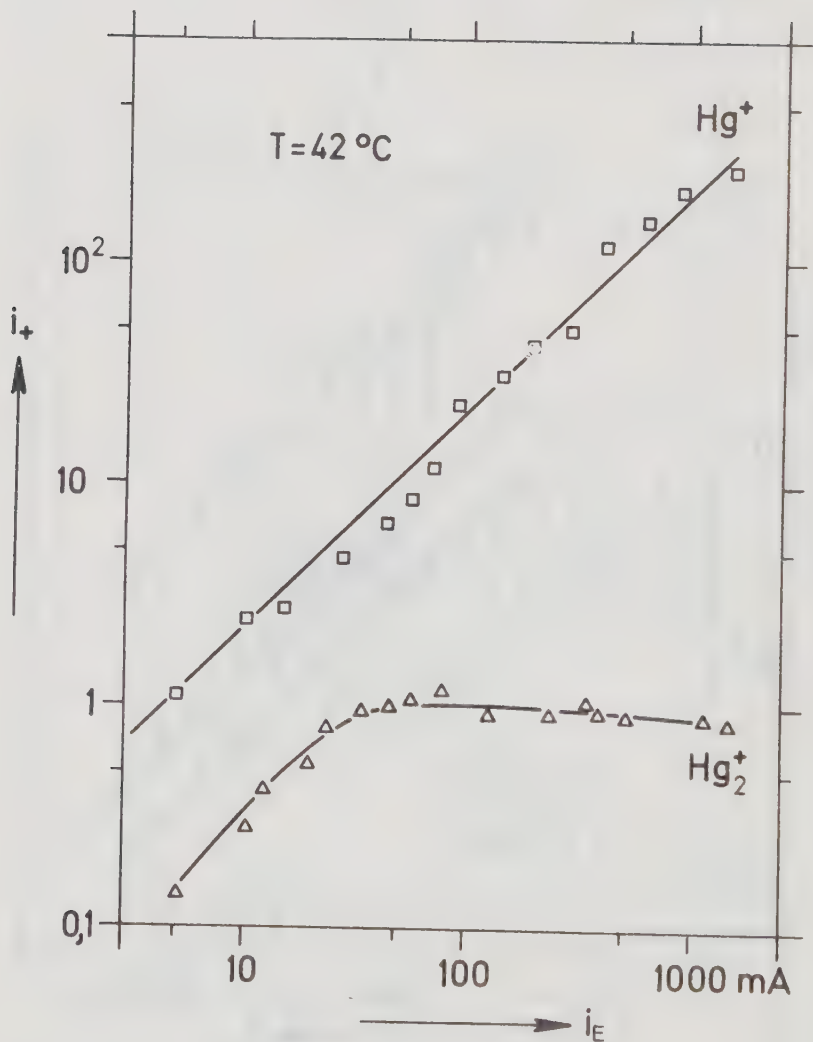


Abb. 3 Effusionsströme Hg^+ bzw. Hg_2^+ als Funktion des Entladungsstromes (in relativen Einheiten)

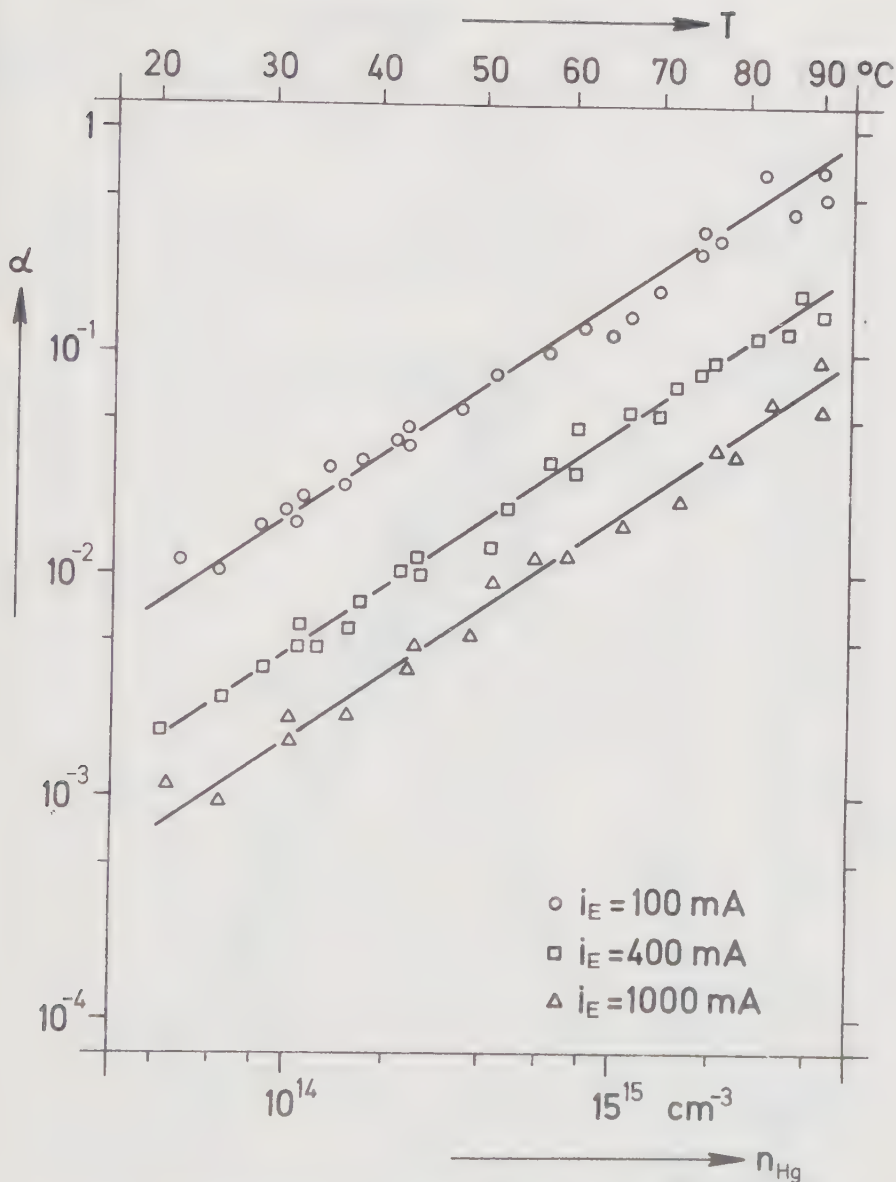


Abb. 4 Ionenstromverhältnis α als Funktion der Neutralgasdichte n_{Hg} .
 Die entsprechenden Kühlfingertemperaturen sind am oberen Bild-
 rand angegeben. Parameter ist der Entladungsstrom.

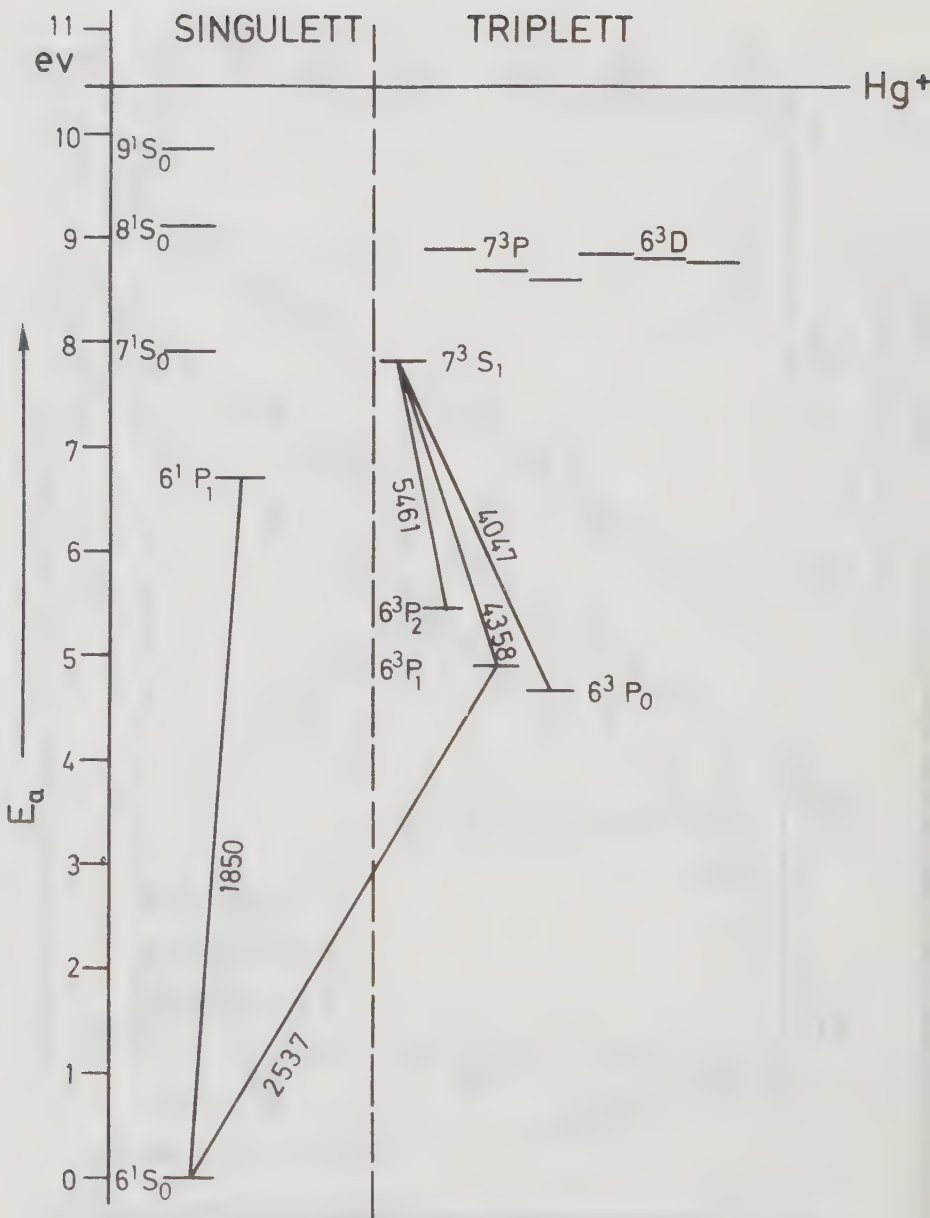


Abb. 5 Vereinfachtes Niveauschema des Hg I

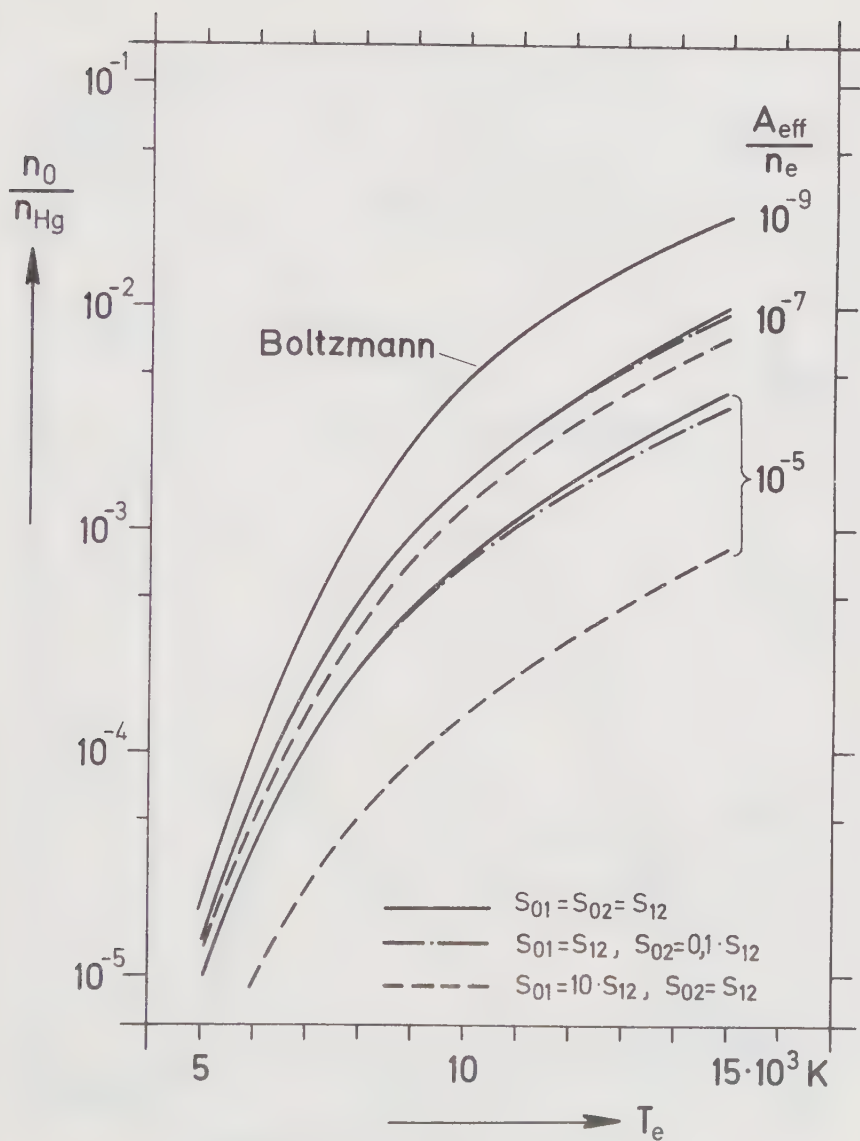


Abb. 6 Relative Besetzungsdichte für Hg 6^3P_0 als Funktion der Elektronentemperatur T_e , berechnet nach (41) bzw. (50)

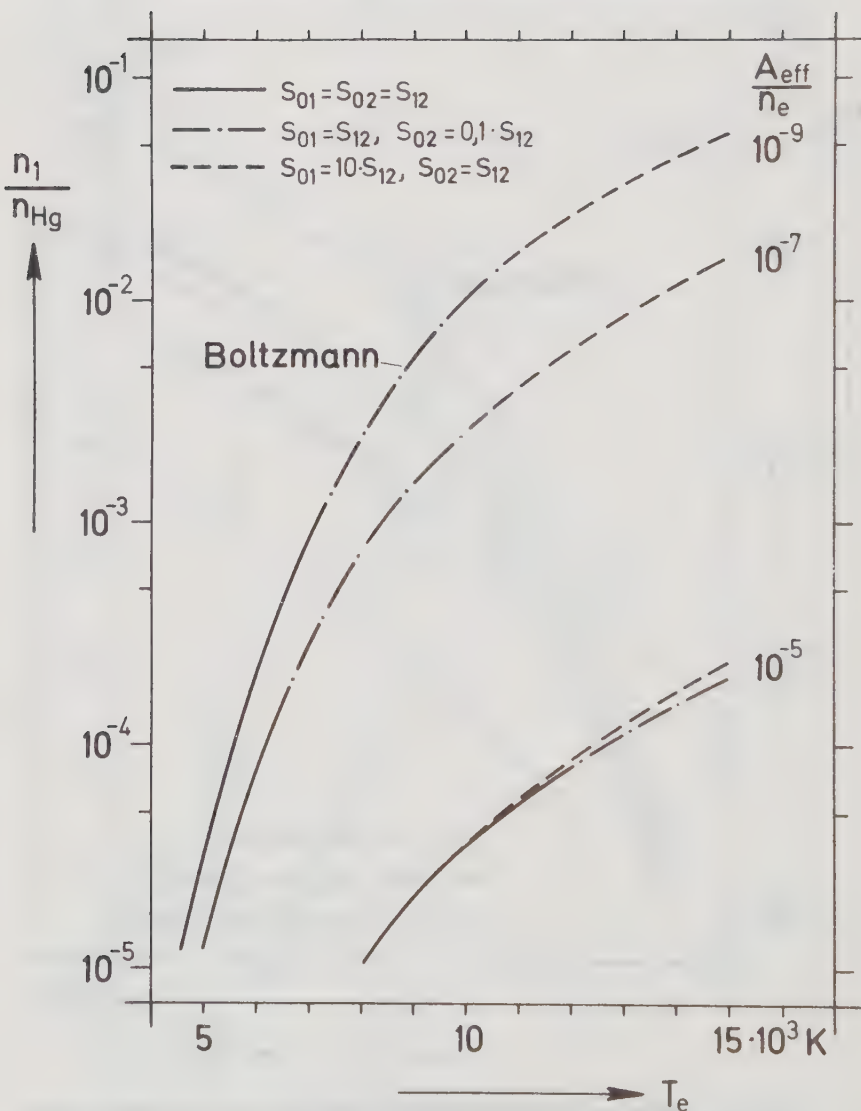


Abb. 7 Relative Besetzungsdichte für Hg 6^3P_1 als Funktion der Elektronentemperatur T_e , berechnet nach (42) bzw. (50)

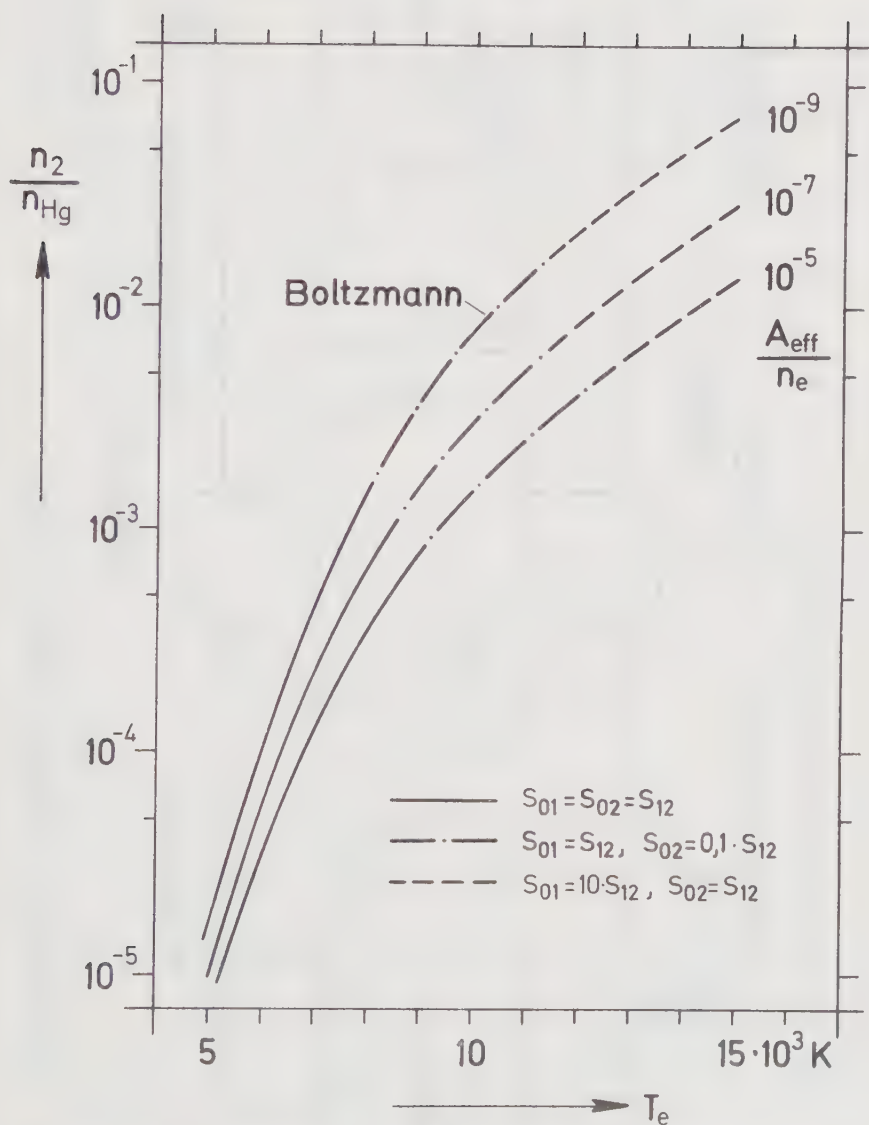


Abb. 8 Relative Besetzungsdichte für Hg 6^3P_2 als Funktion der Elektronentemperatur T_e , berechnet nach (43) bzw. (50)

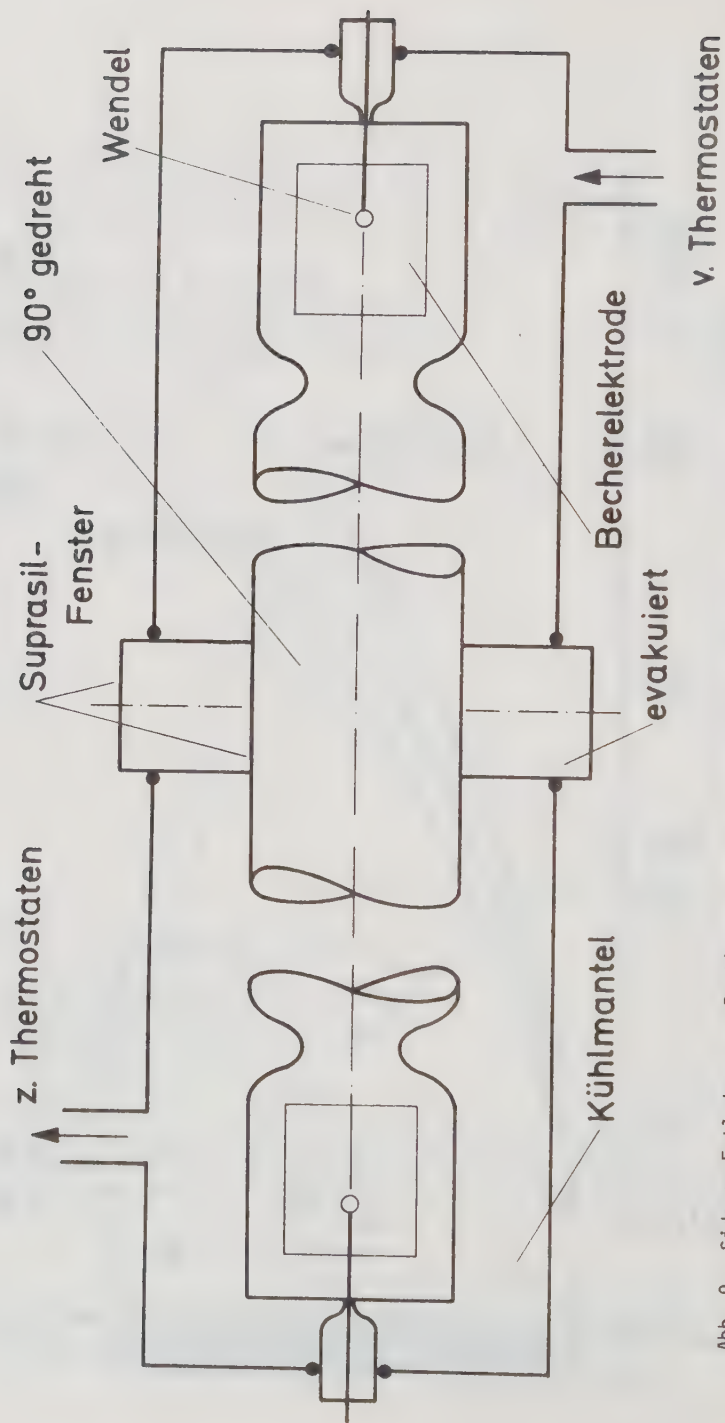


Abb. 9 Side-on-Entladung zur Bestimmung der Besetzungsdichten

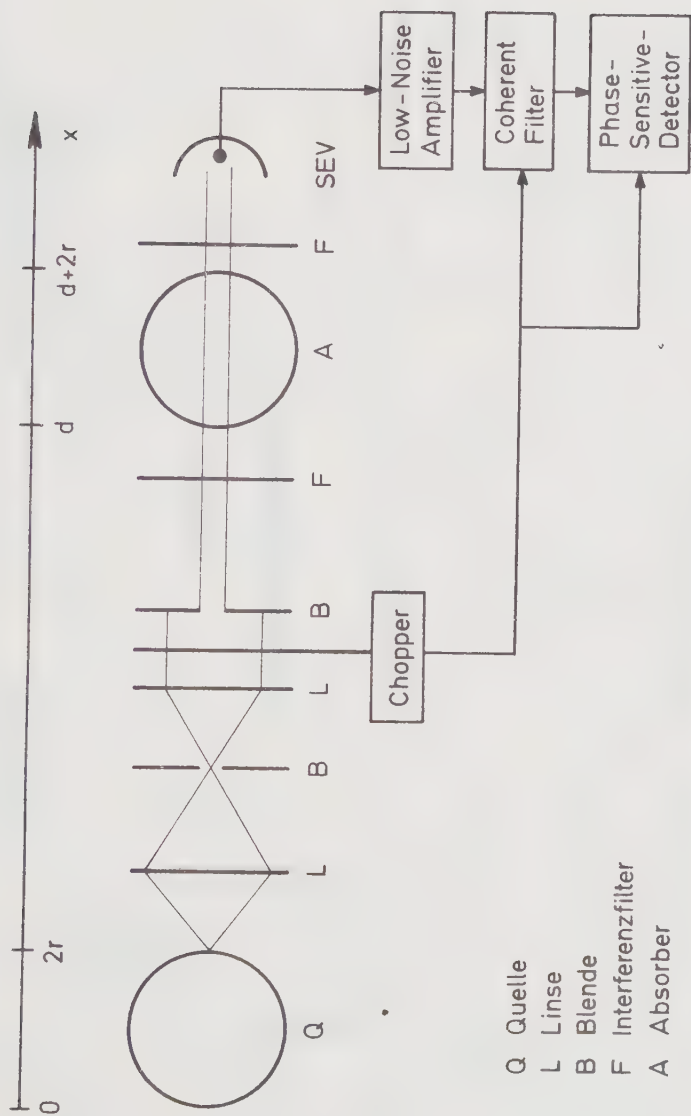


Abb. 10 Versuchsaufbau zur Transmissionsmessung

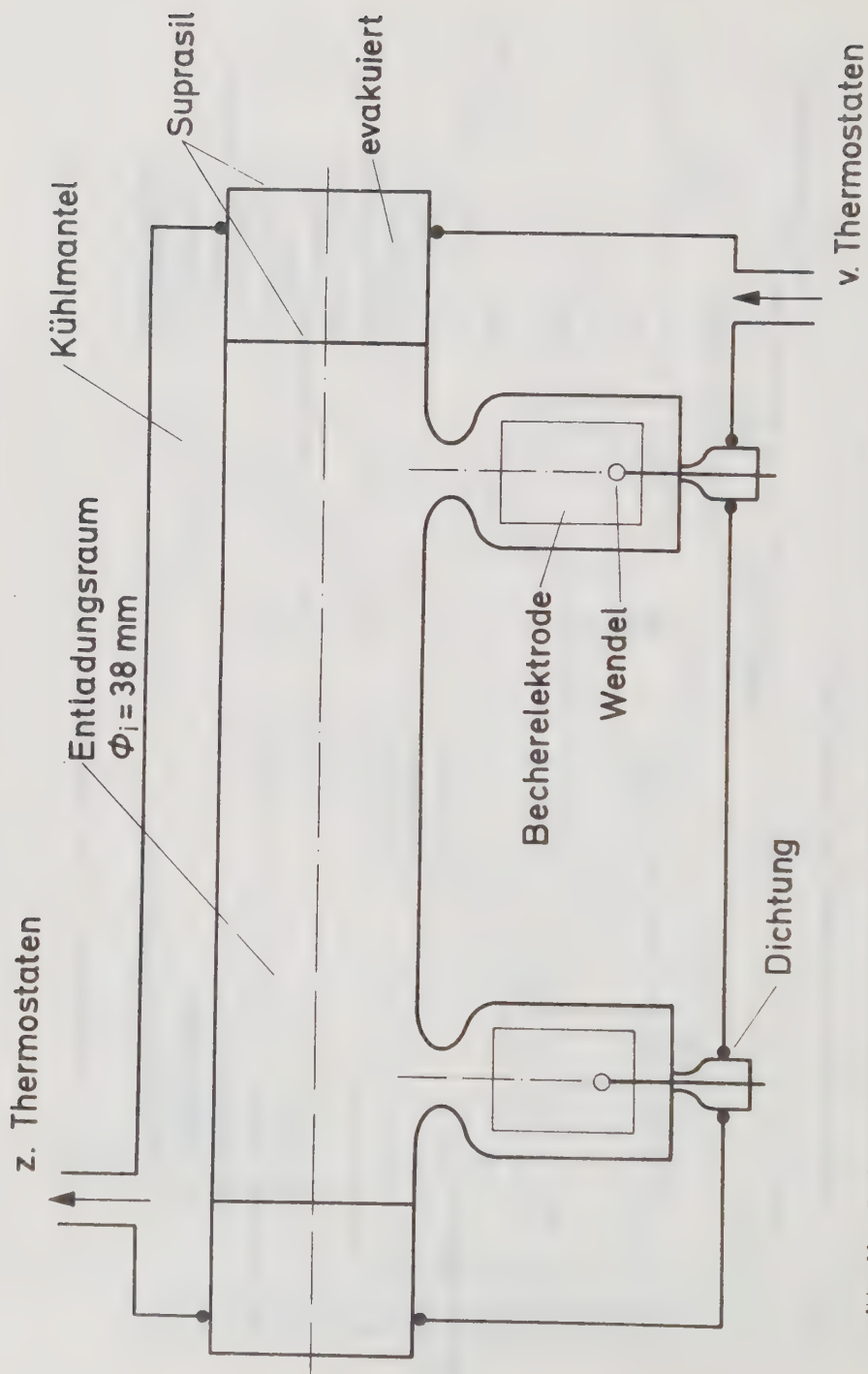


Abb. 11 Entladung zur end-on-Beobachtung der Radialverläufe der Besetzungsdihten

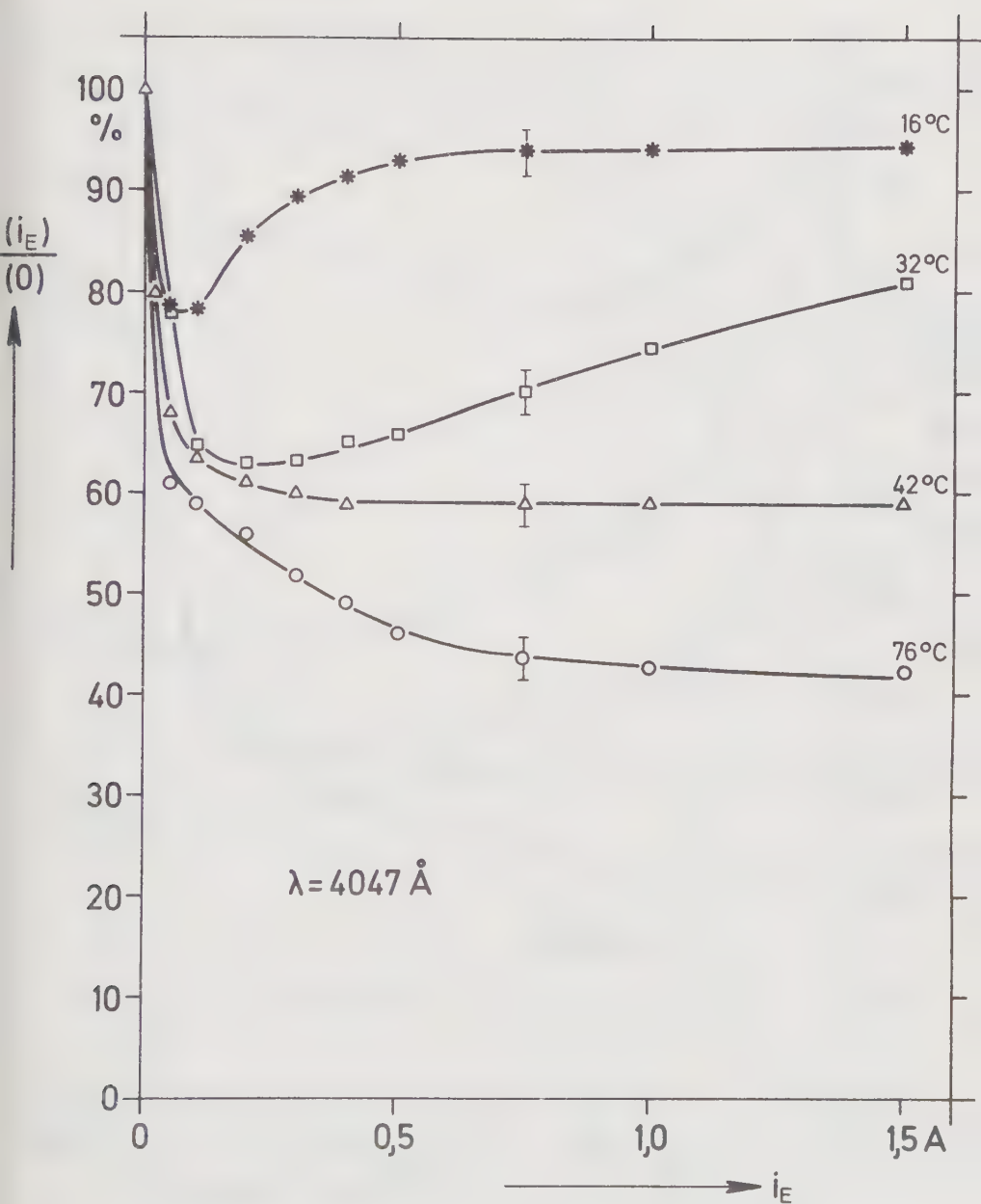


Abb. 12 Side-on-Transmission der Linie Hg 4047 Å als Funktion des Entladungsstromes. Parameter ist die Wandtemperatur.

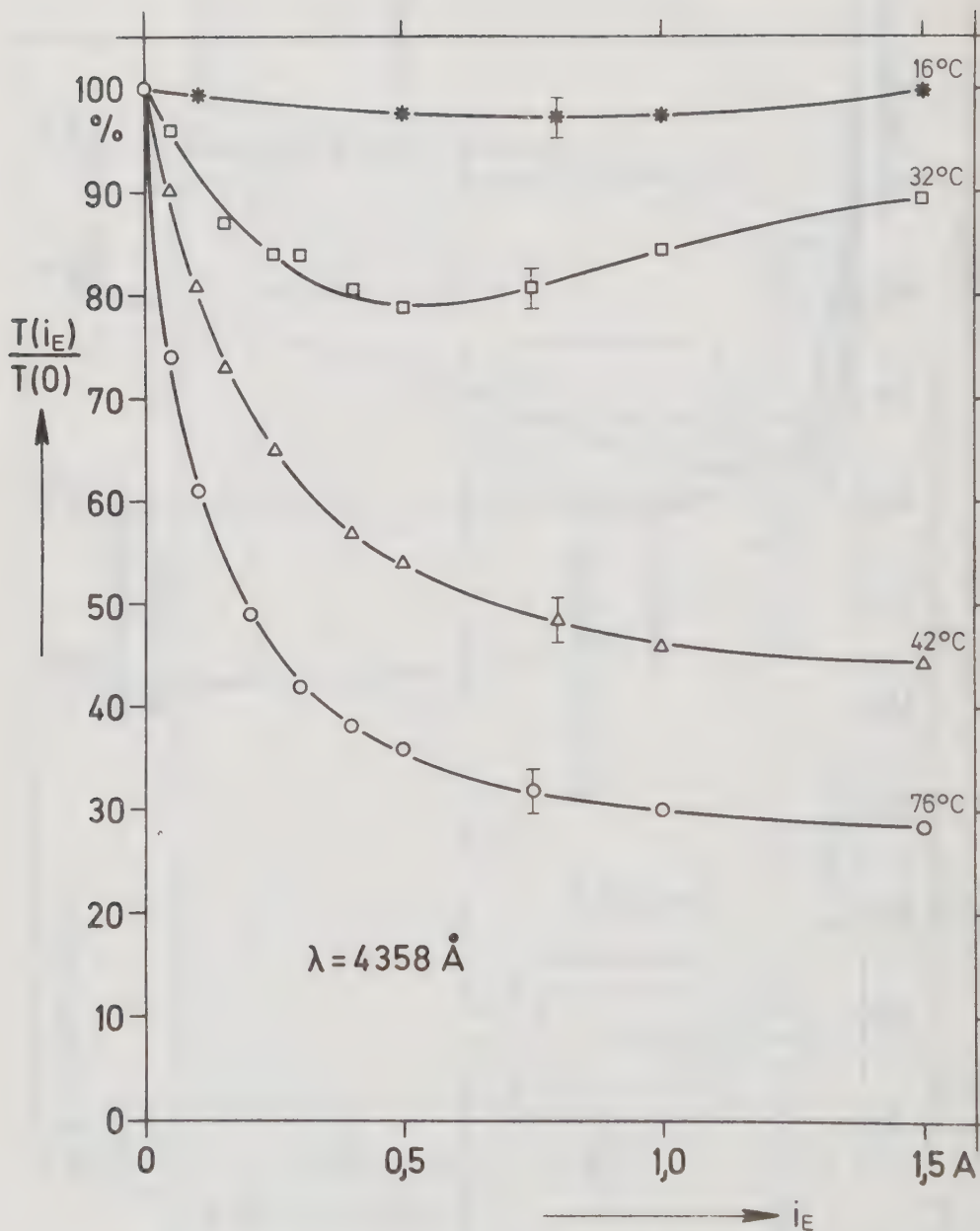


Abb. 13 Side-on-Transmission der Linie Hg 4358 Å als Funktion des Entladungstromes. Parameter ist die Wandtemperatur.

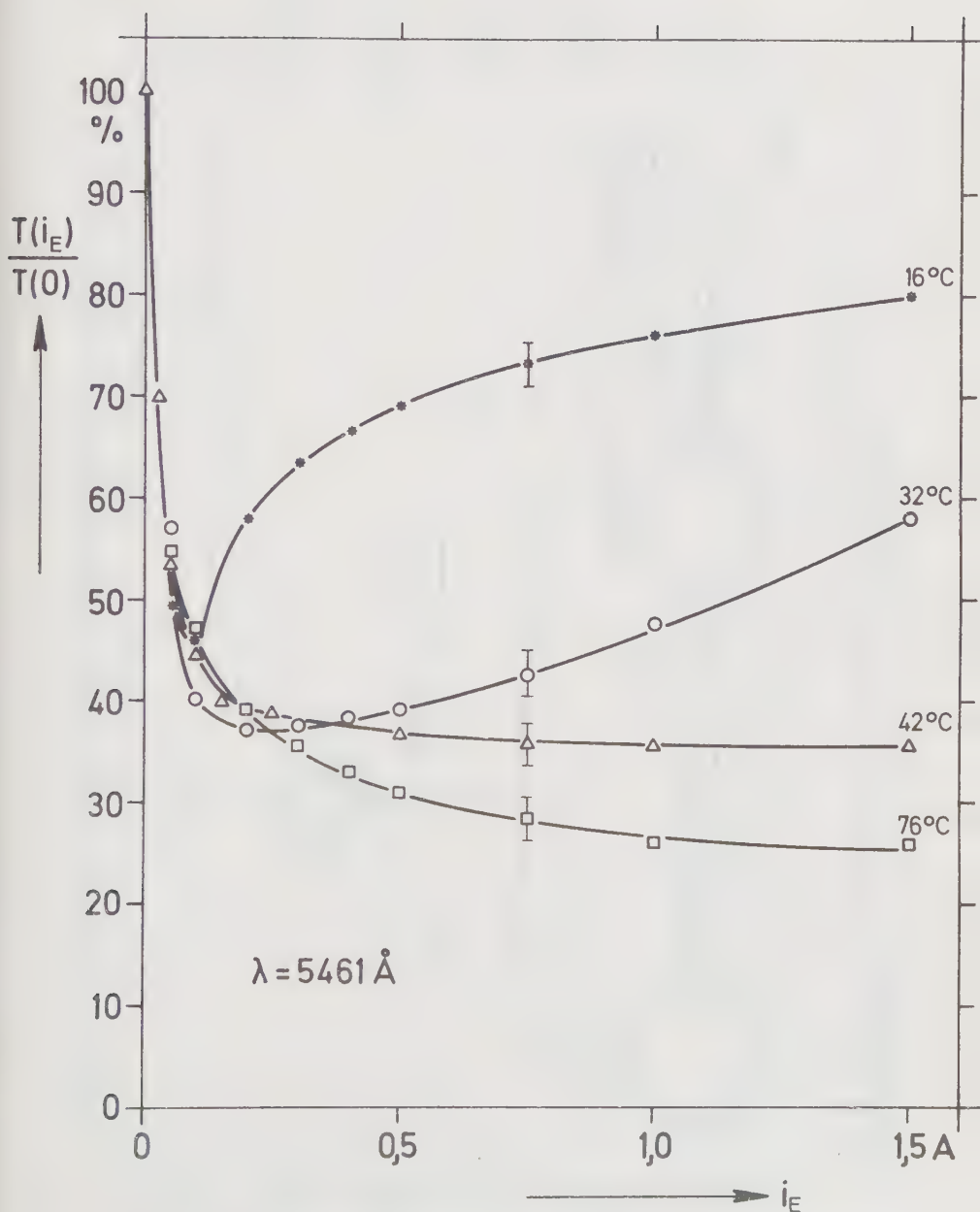


Abb. 14 Side-on-Transmission der Linie Hg 5461 Å als Funktion des Entladungsstromes. Parameter ist die Wandtemperatur.

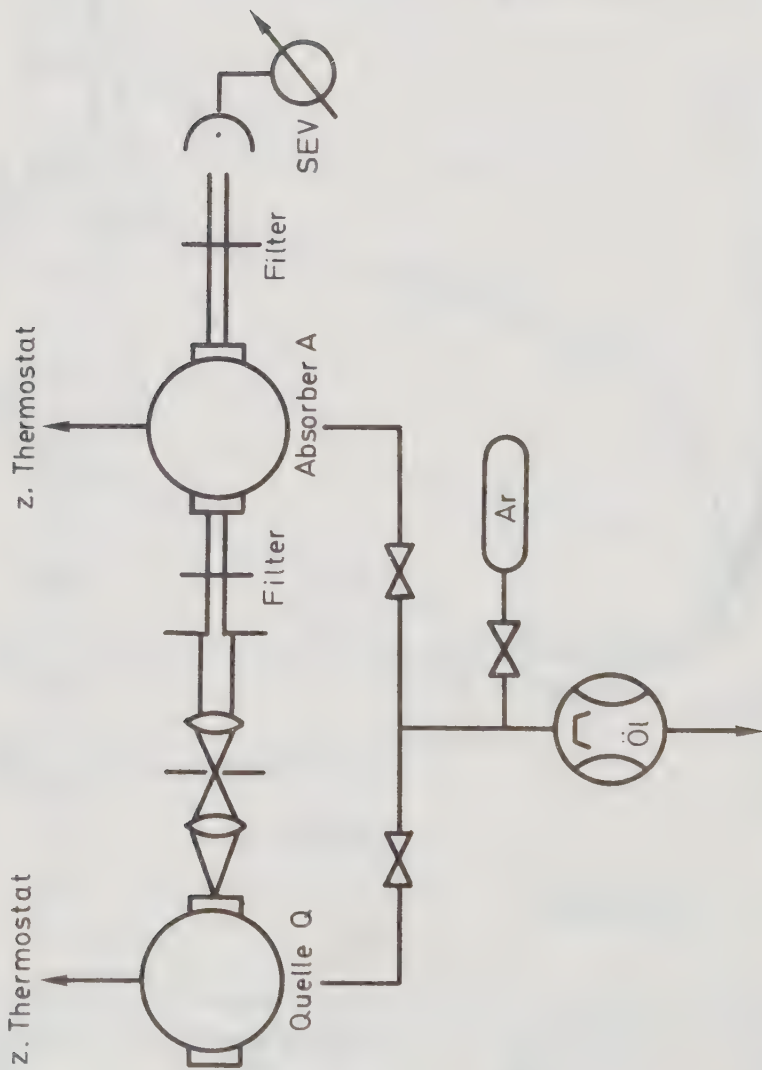


Abb. 15 Schematischer Aufbau der Apparatur zur Absorptionsmessung der Resonanzlinie

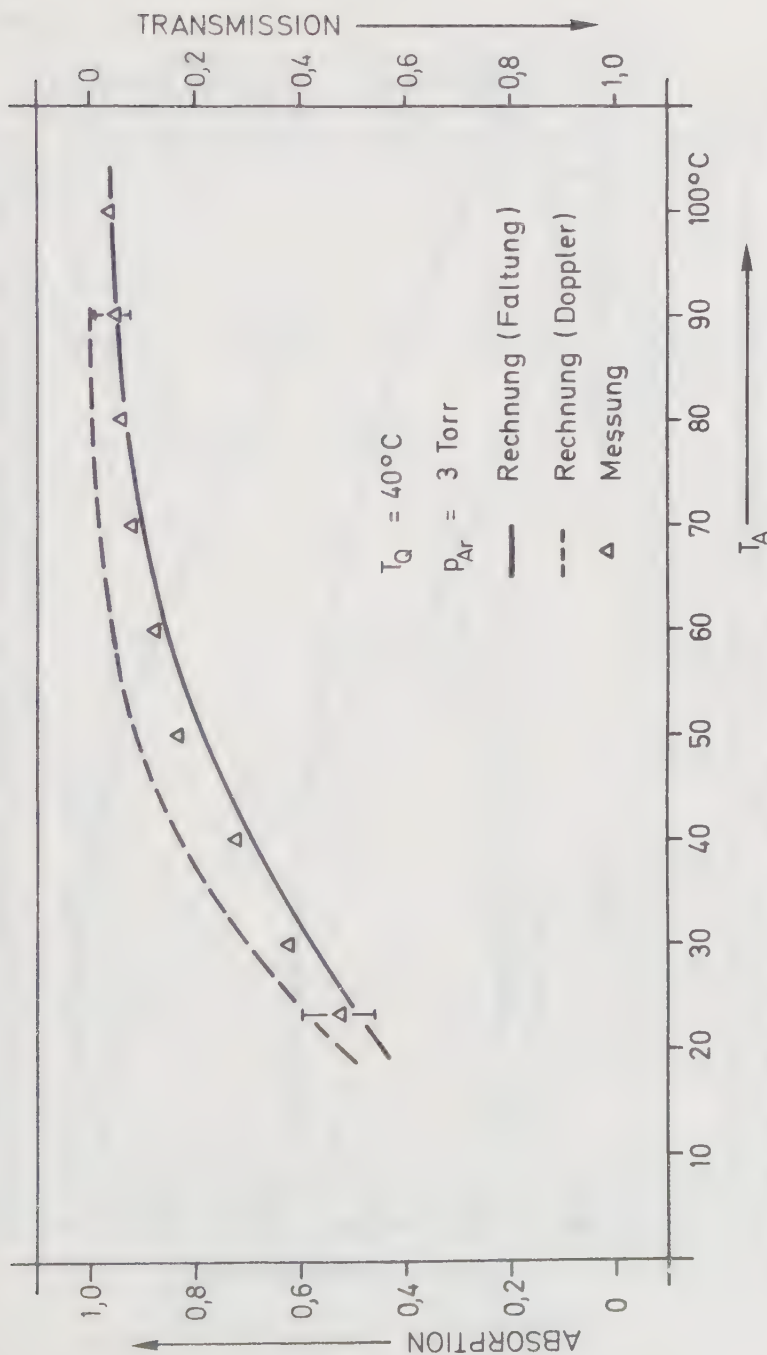


Abb. 16 Absorption der Hg-Resonanzlinie in Abhängigkeit von der Absorbertemperatur (Quelle konstant)

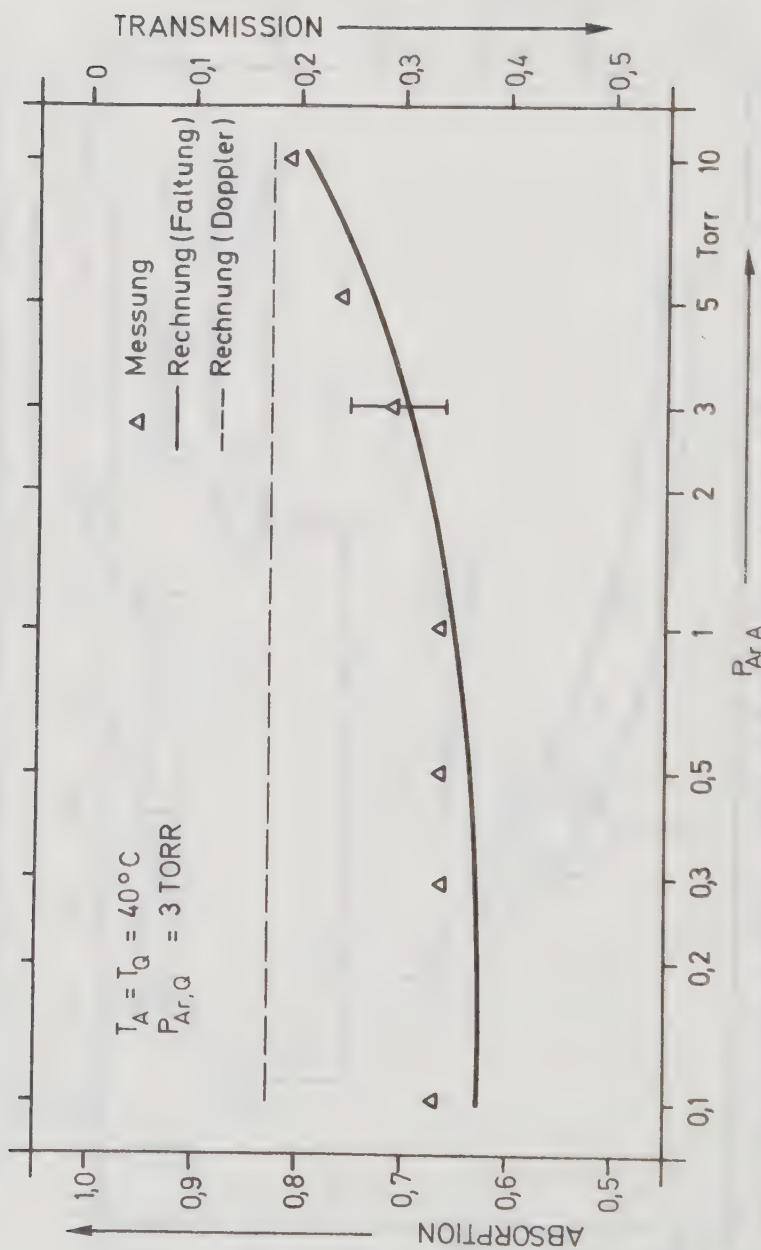


Abb. 17 Absorption der Hg-Resonanzlinie in Abhängigkeit vom Argondruck im Absorber (Quelle konstant)

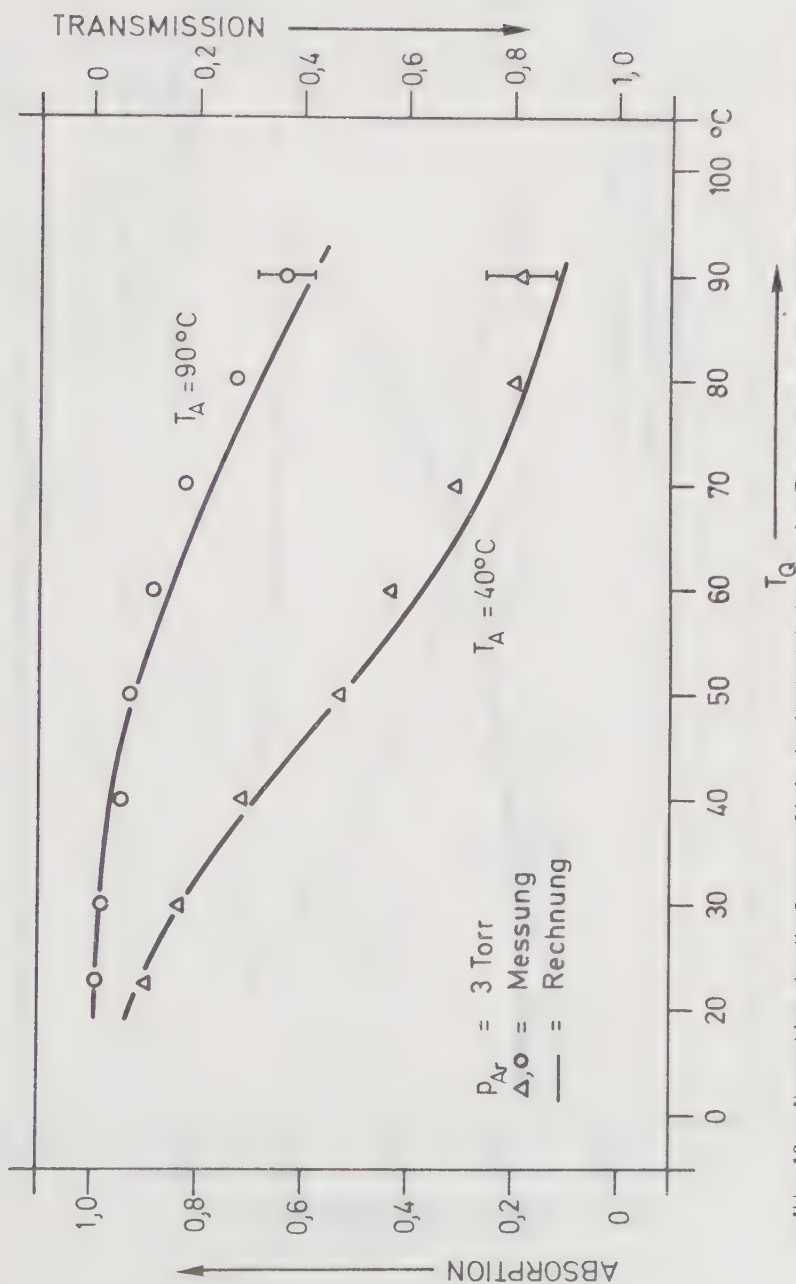


Abb. 18 Absorption der Hg-Resonanzlinie in Abhängigkeit von der Temperatur der Quelle (Absorber konstant)

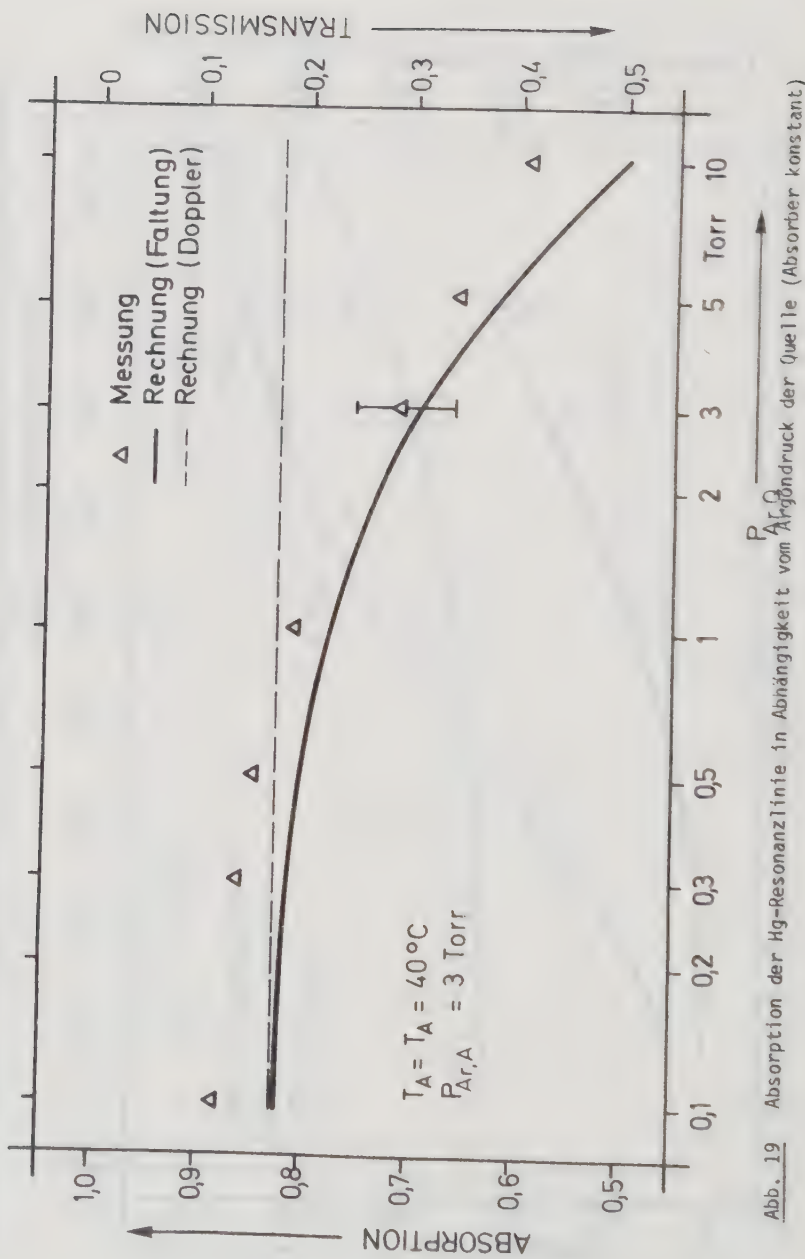


Abb. 19 Absorption der Hg-Resonanzlinie in Abhängigkeit vom Argondruck der Quelle (Absorber konstant)

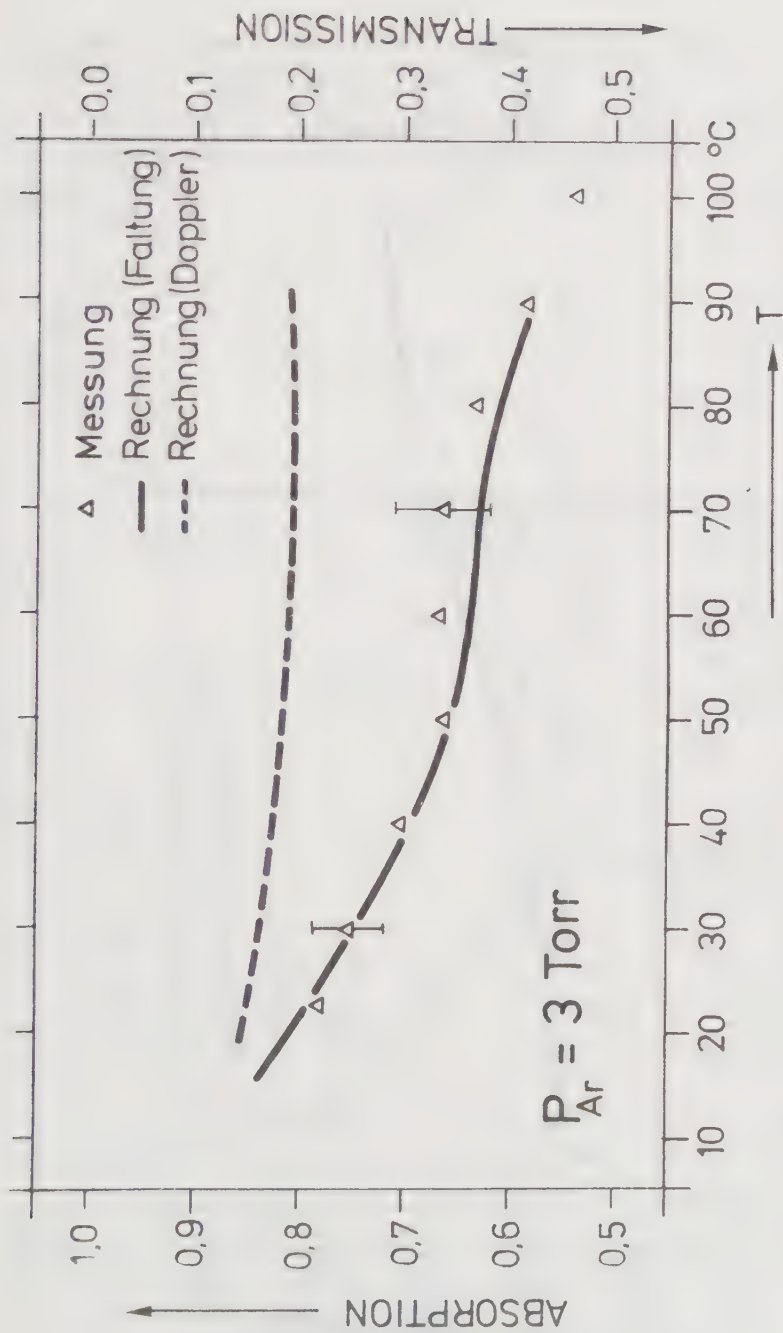


Abb. 20 Absorption der Hg-Resonanzlinie bei gemeinsamer Änderung von Quellen- und Absorbertemperatur

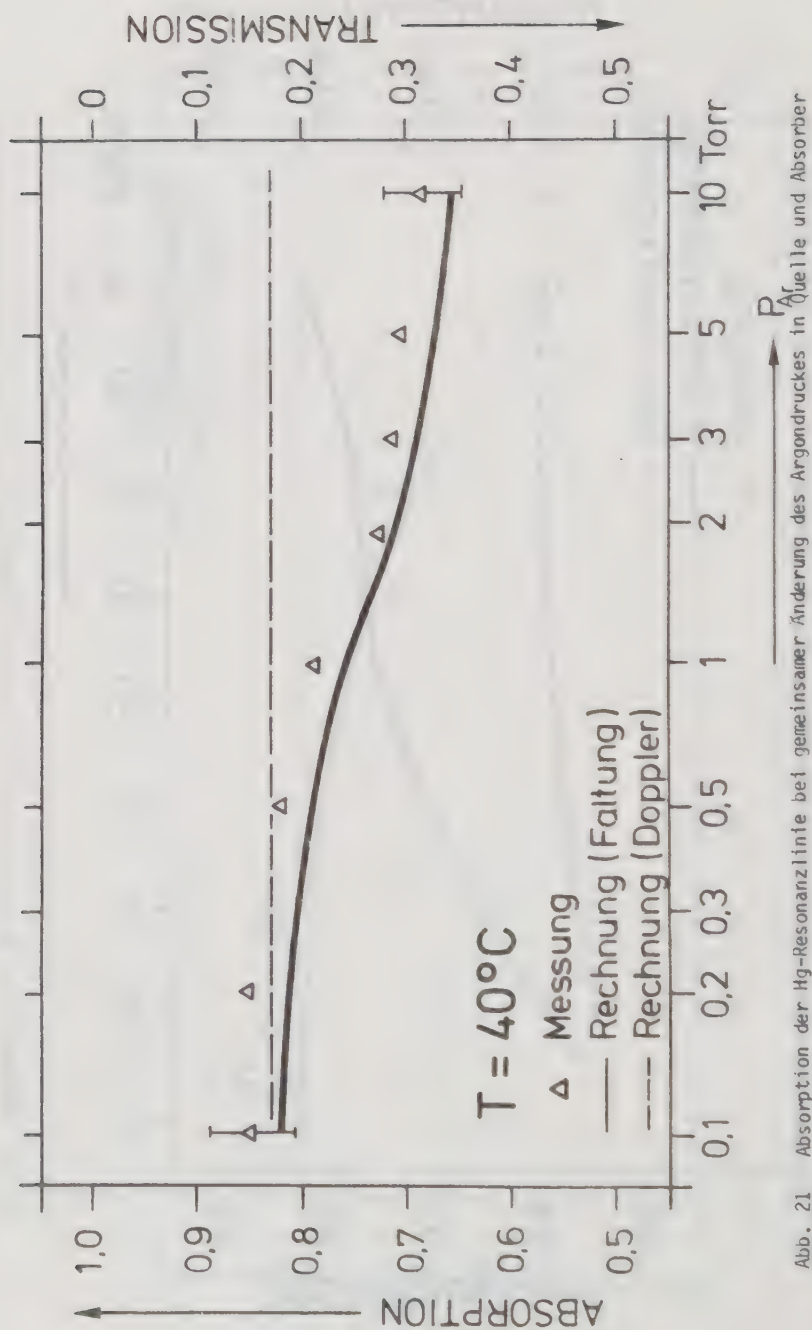


Abb. 21 Absorption der Hg-Resonanzlinie bei gemeinsamer Änderung des Argondruckes in Quelle und Absorber

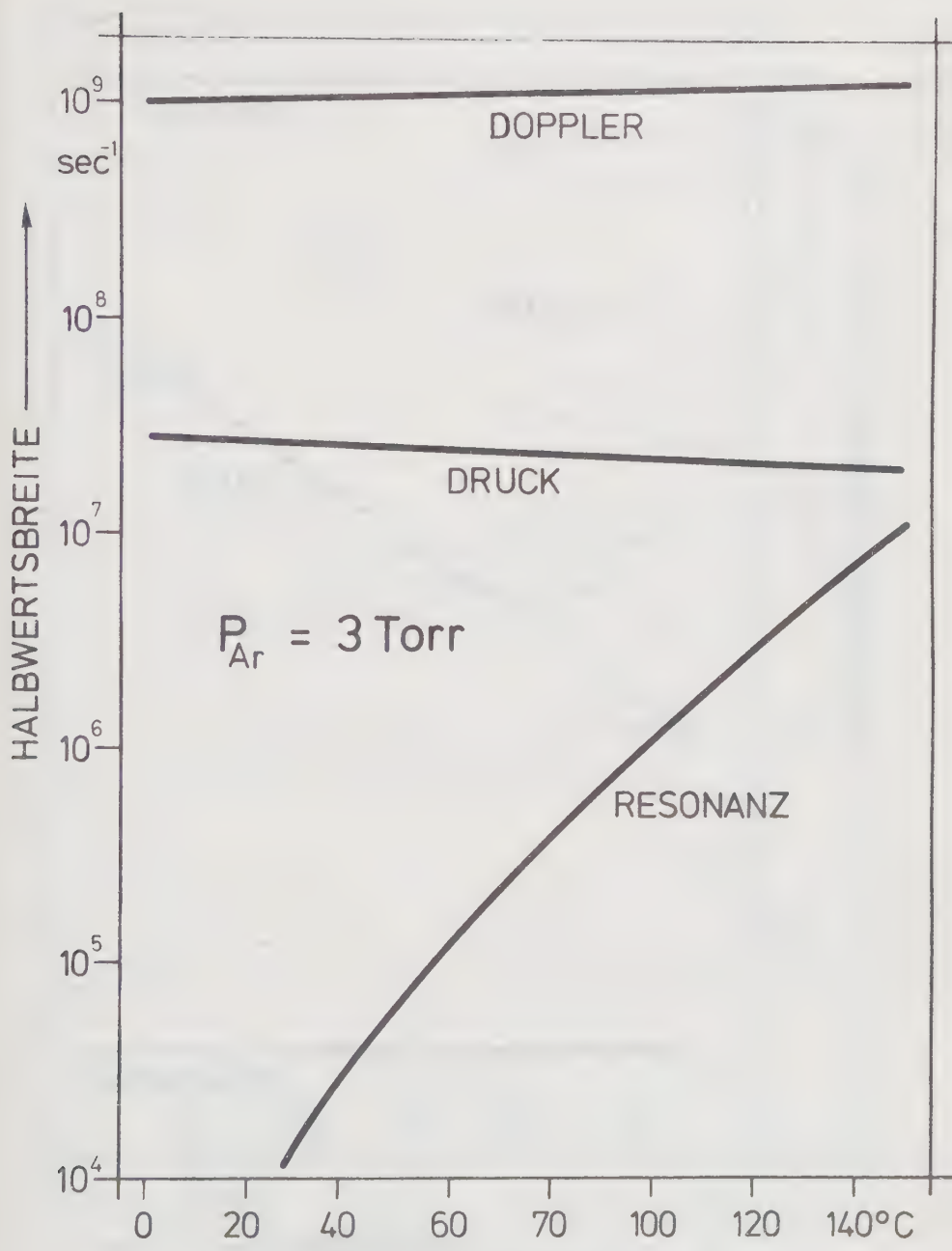


Abb. 22

Ganze Halbwertsbreiten für Doppler-, Druck- und Resonanzverbreiterung als Funktion der Temperatur

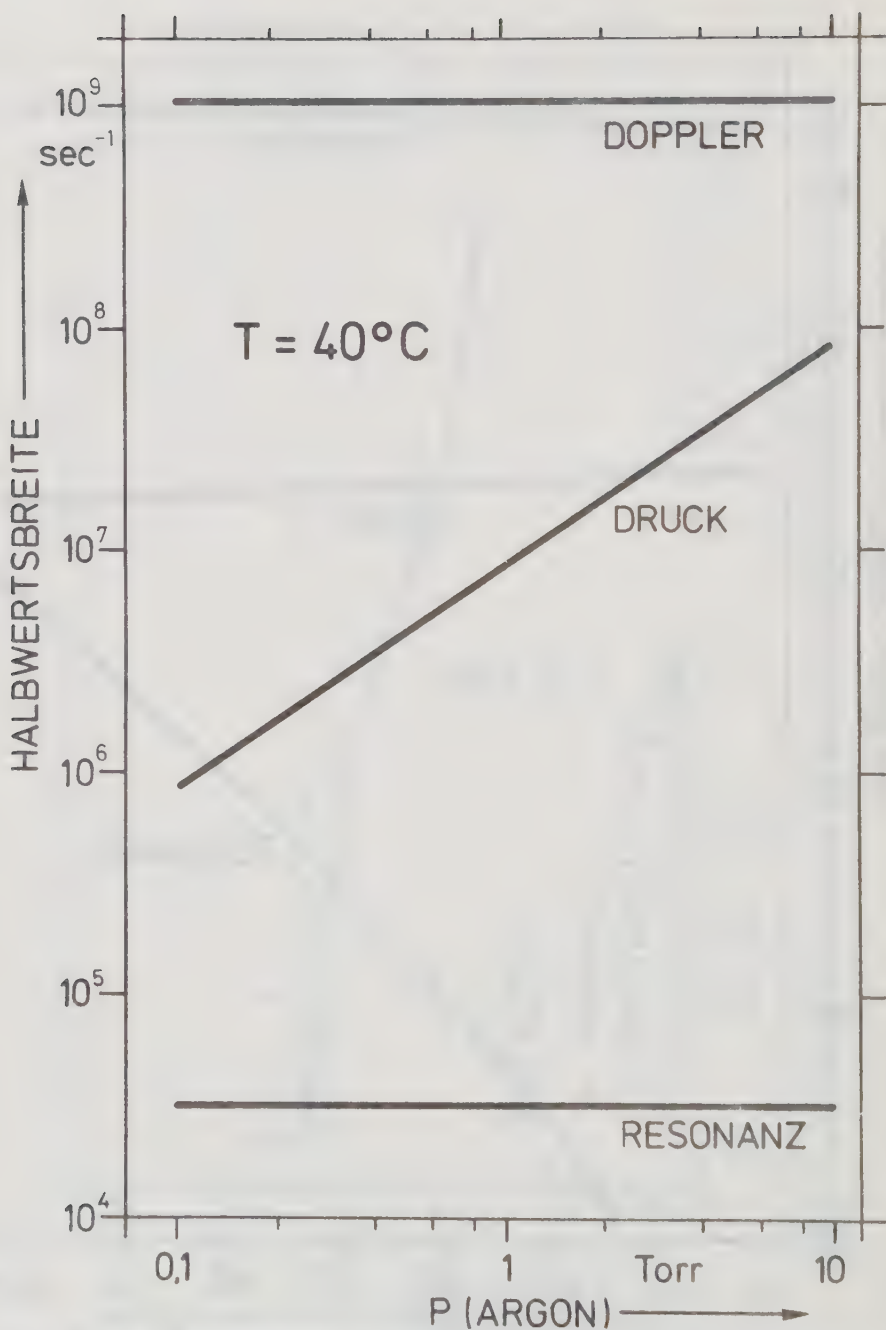


Abb 23 Ganze Halbwertsbreiten für Doppler-, Druck- und Resonanzverbreiterung als Funktion des Argondruckes

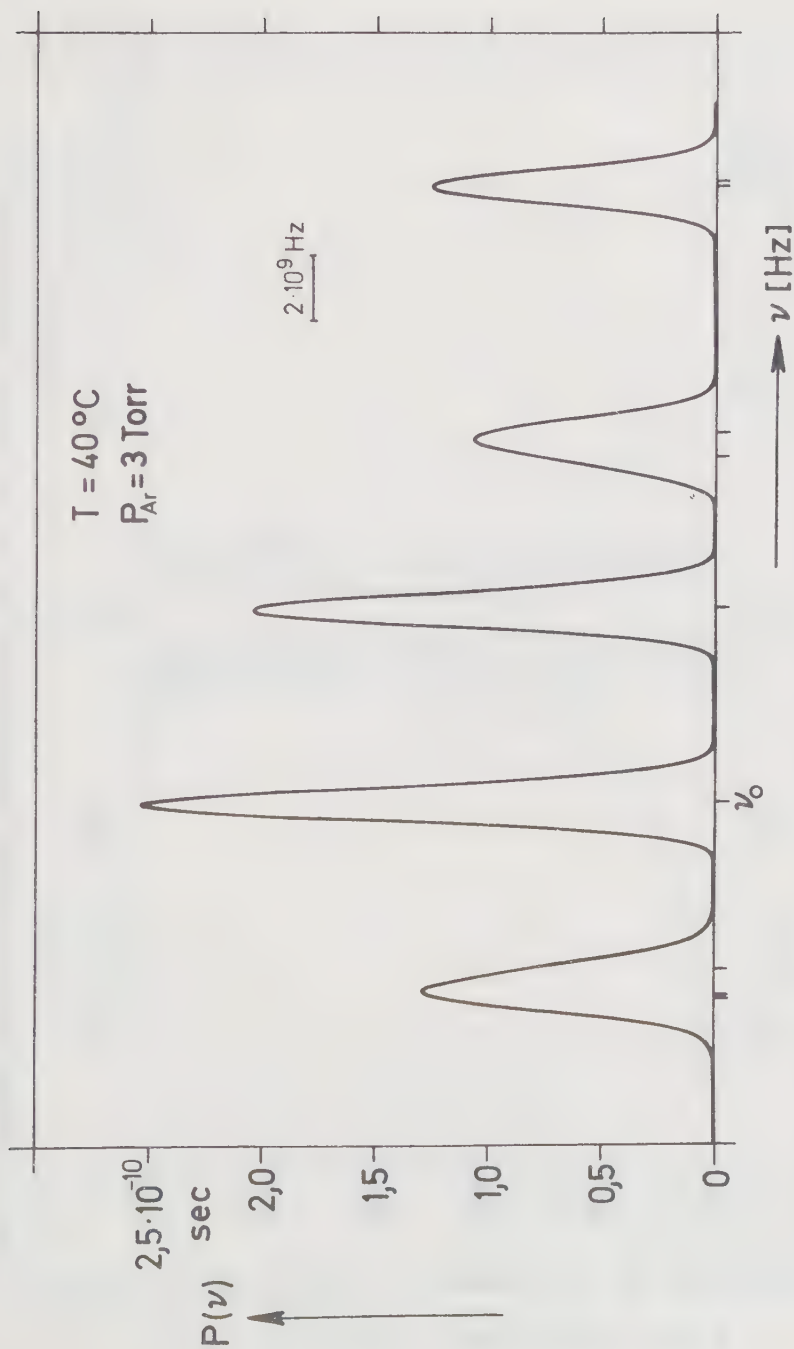


Abb. 24 Normiertes Linienprofil der Hg-Resonanzlinie 2537 Å mit Hyperfeinstruktur

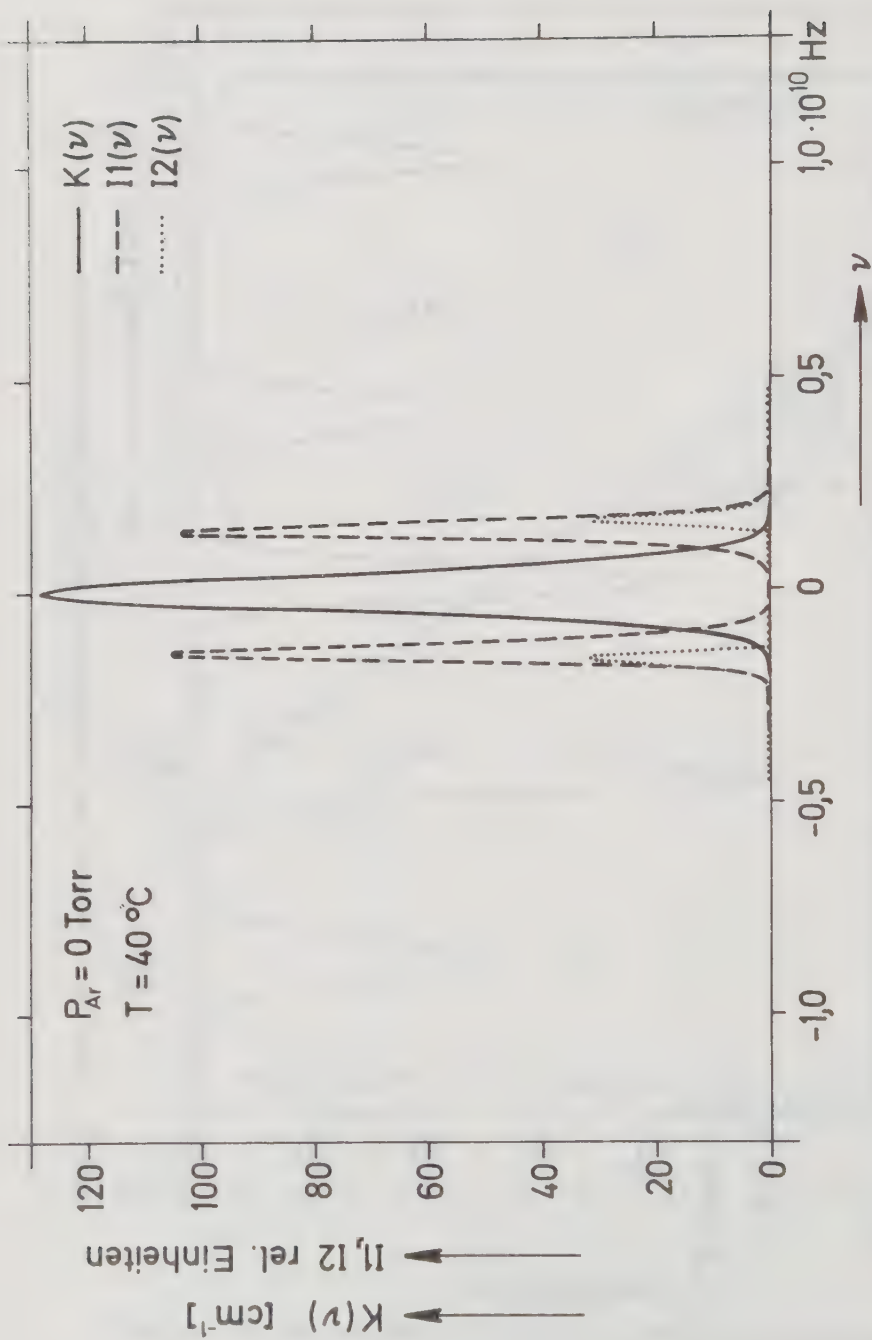


Abb. 25 Absorptionskoeffizient einer Doppler-verbreiterten Linie und relative Frequenzverläufe $I_1(\nu)$ hinter der Quelle und $I_2(\nu)$ hinter dem Absorber

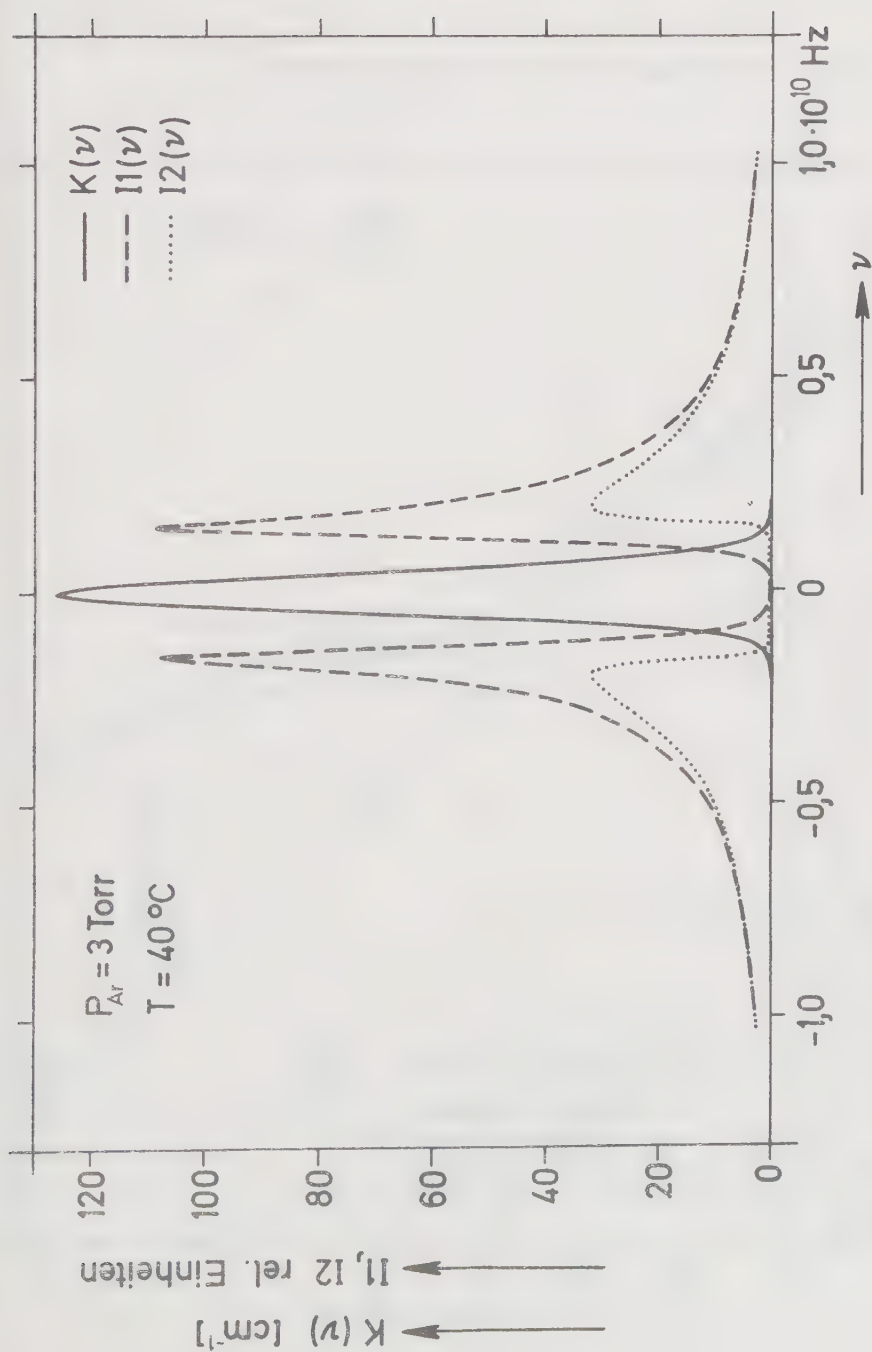
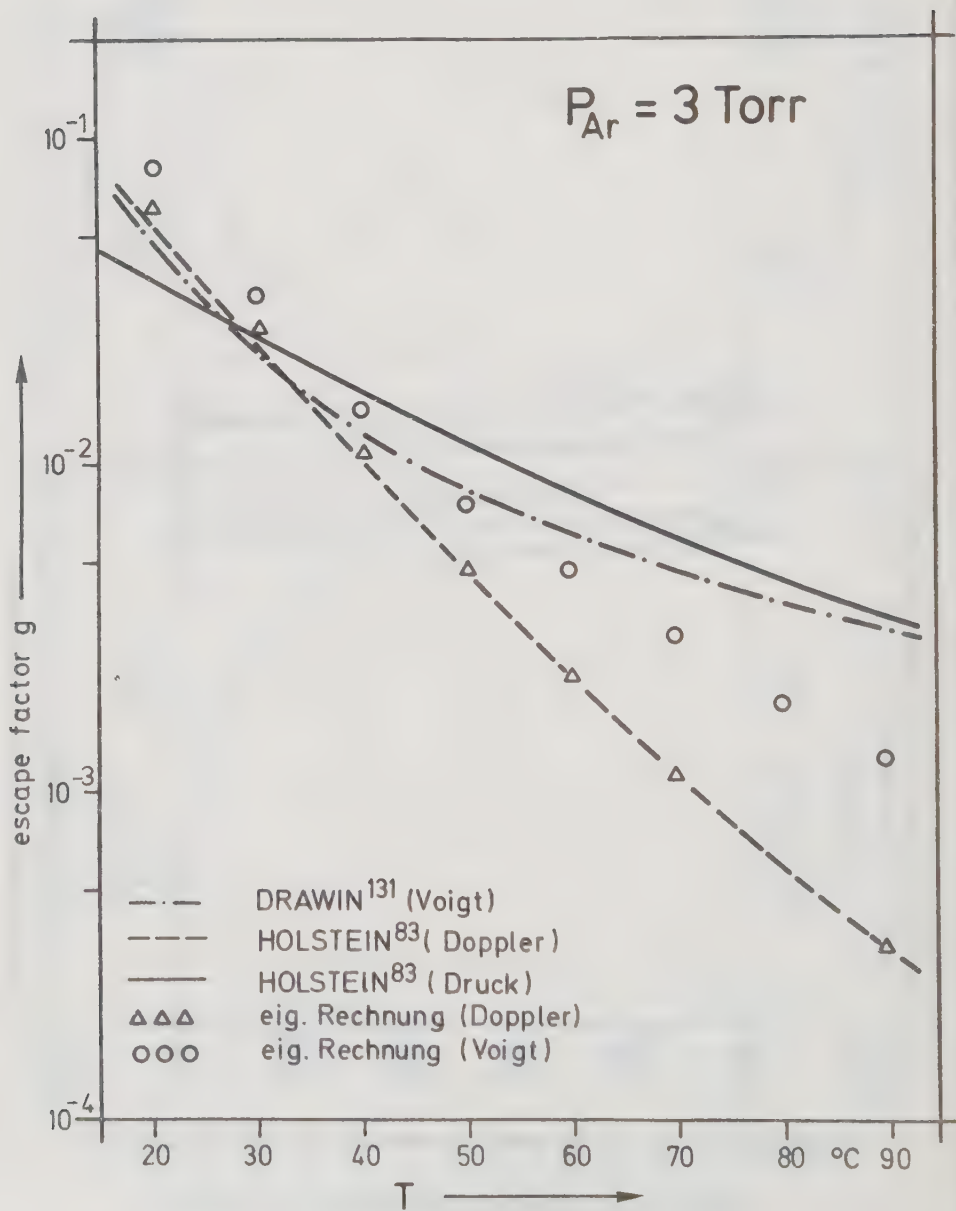


Abb. 26 Absorptionskoeffizient einer Voigt-verbreiterten Linie und relative Frequenzverläufe $I_1(\nu)$ hinter der Quelle und $I_2(\nu)$ hinter dem Absorber

Abb. 27 Der escape-factor als Funktion der Temperatur



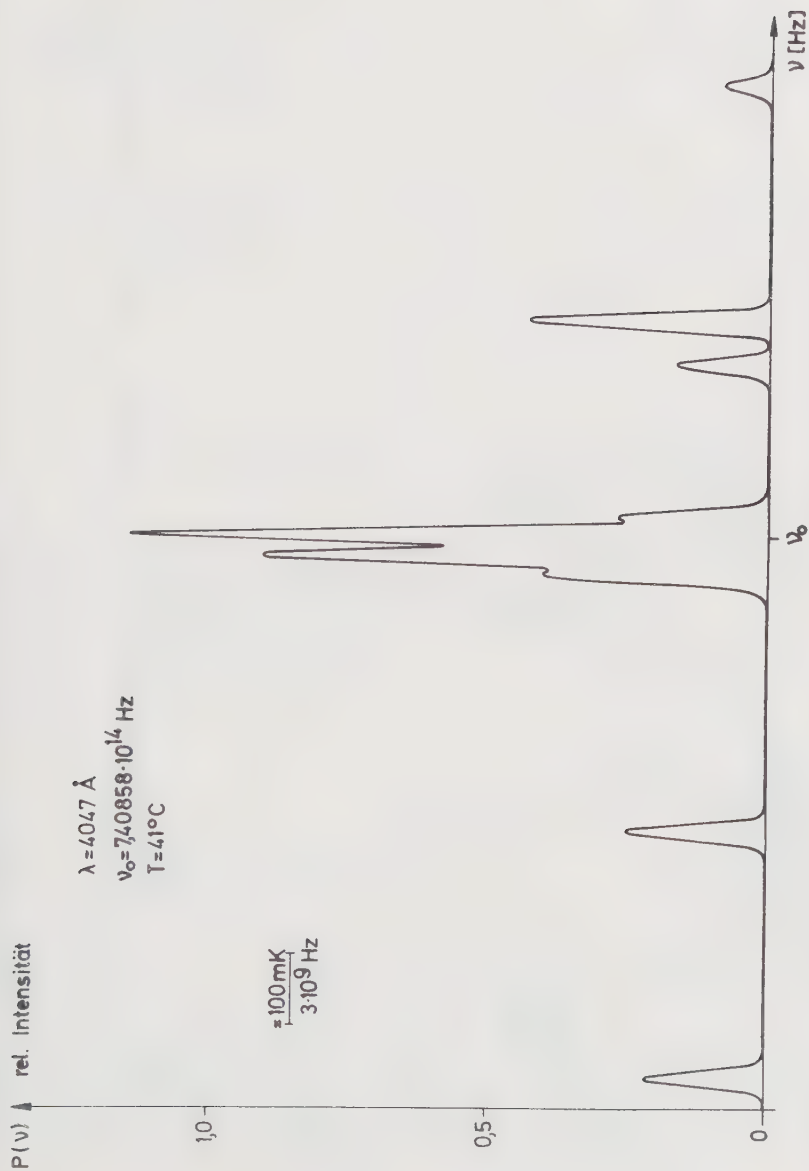


Abb. 28 Absorptionslinienprofil der Linie Hg 4047 Å

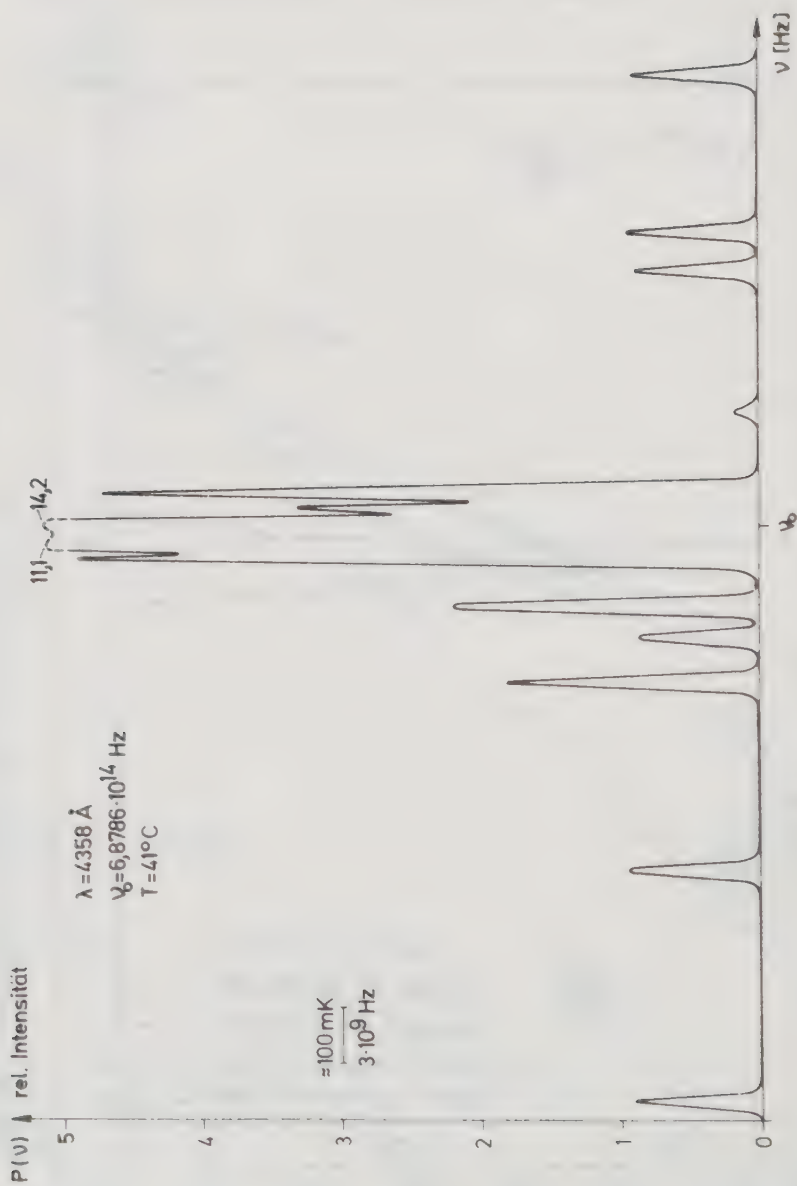


Abb. 29 Absorptionslinienprofil der Linie Hg 4353 Å

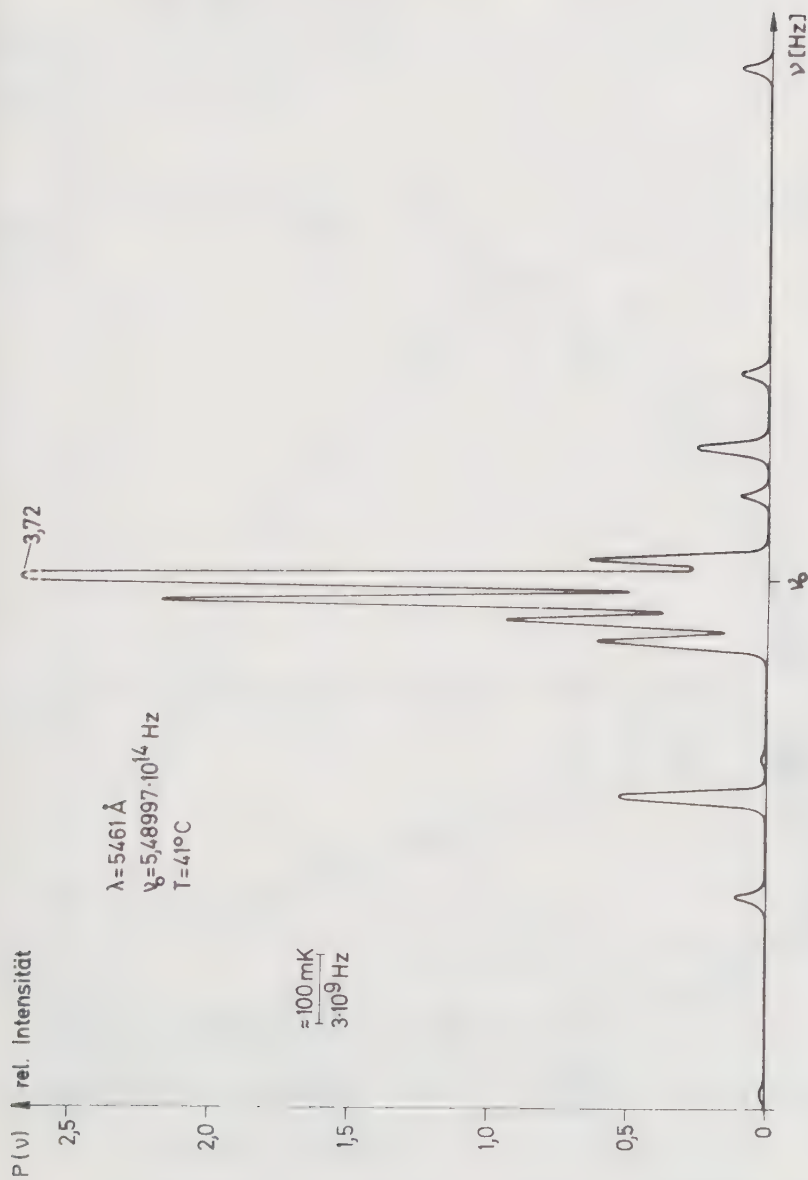


Abb. 30 Absorptionslinienprofil der Linie Hg 5461 Å

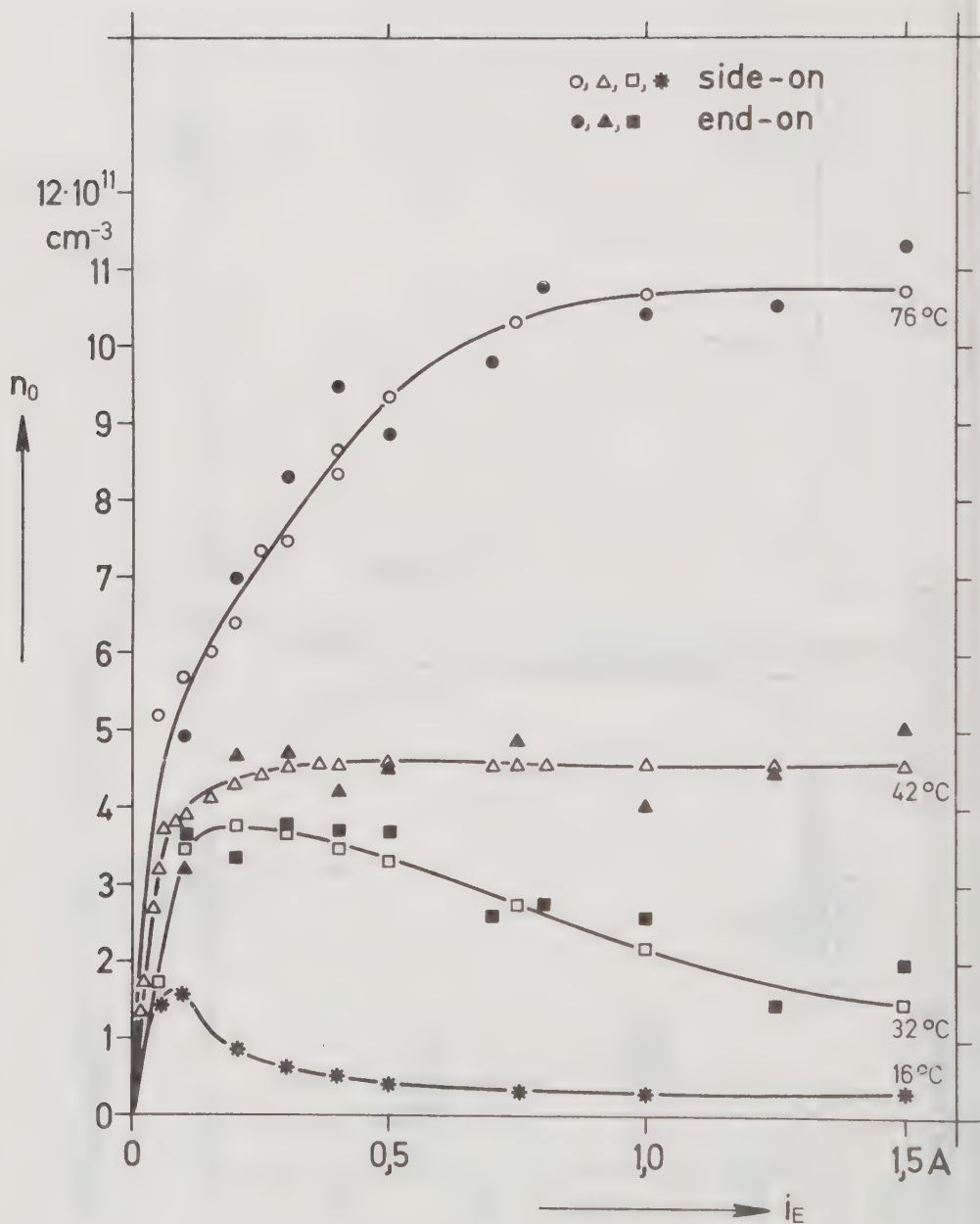


Abb. 31 Besetzungsdichte $\text{Hg } 6^3\text{P}_0$ als Funktion des Entladungsstromes

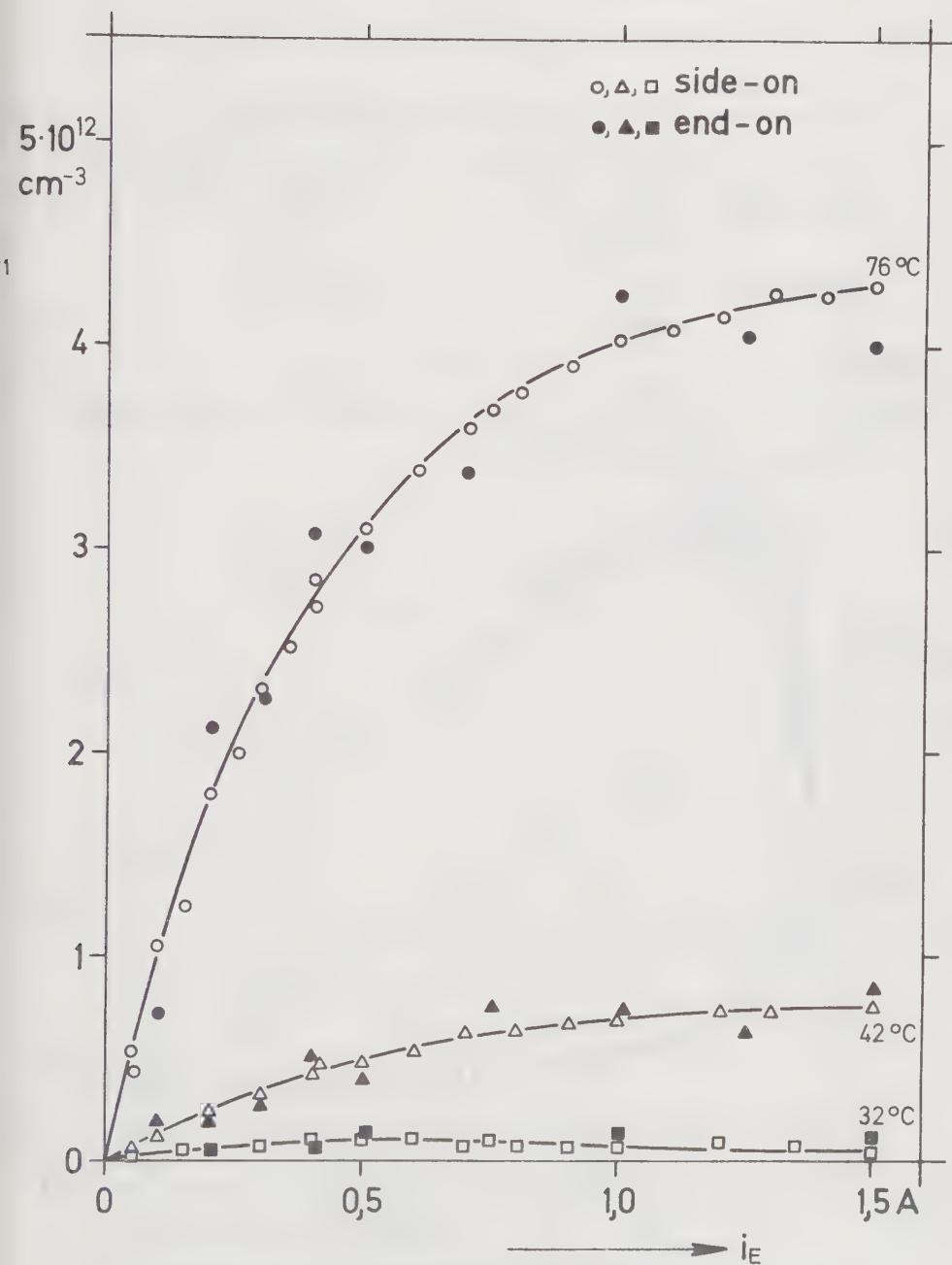


Abb. 32 Besetzungsdichte $\text{Hg } 6^3P_1$ als Funktion des Entladungsstromes

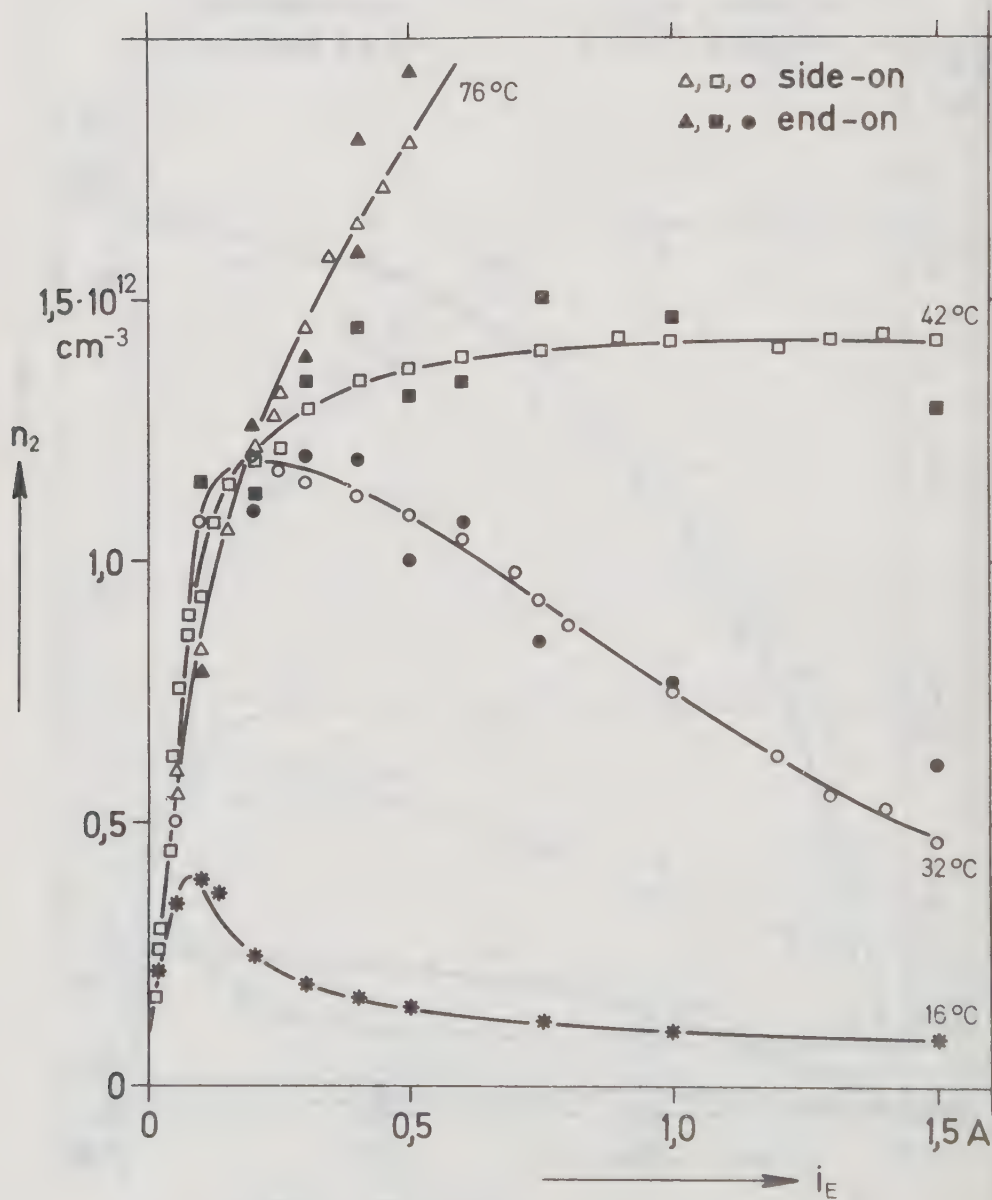


Abb. 33 Besetzungsdichte $\text{Hg } 6^3p_2$ als Funktion des Entladungsstromes

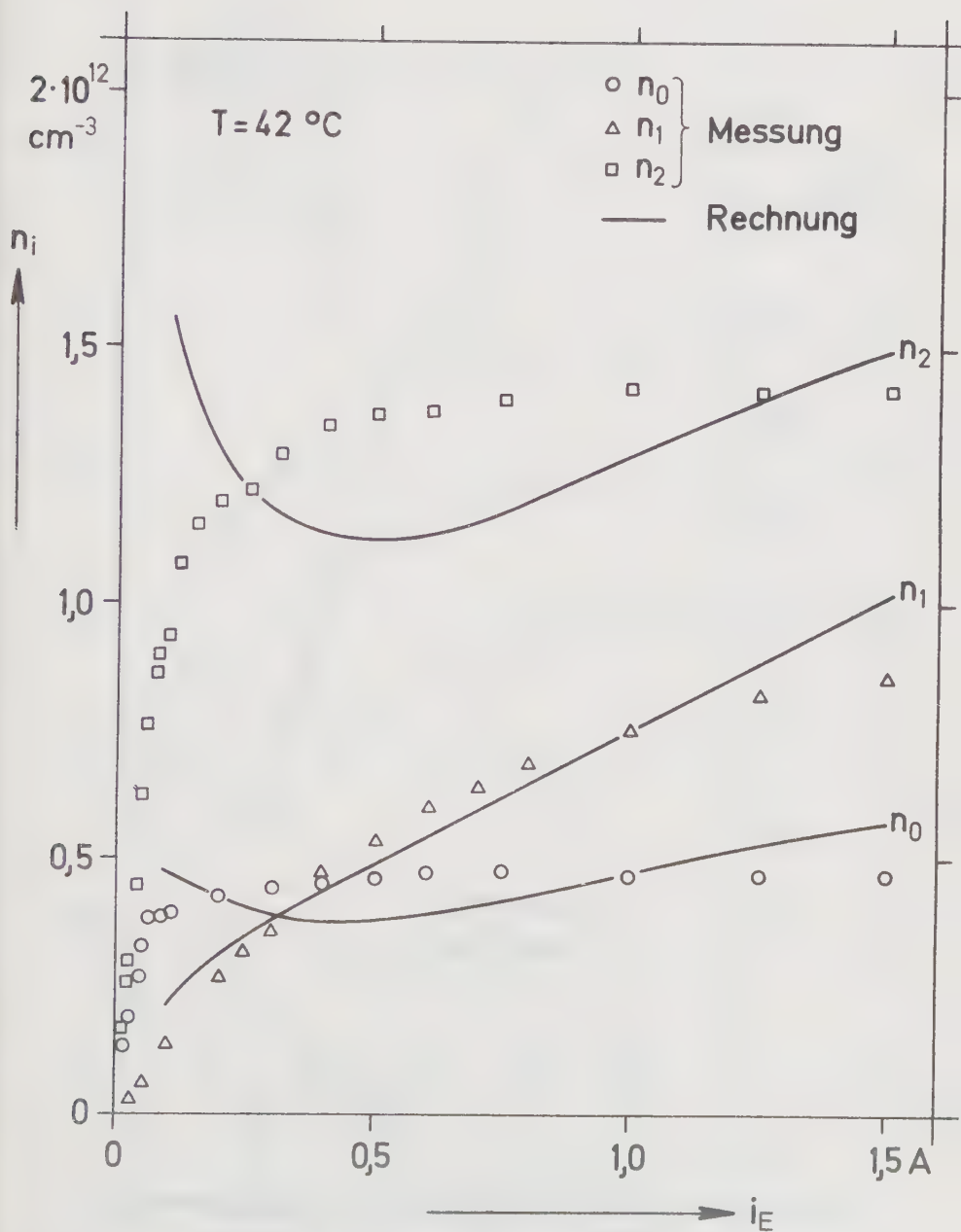


Abb. 34 Vergleich der gemessenen und berechneten Besetzungsdichten

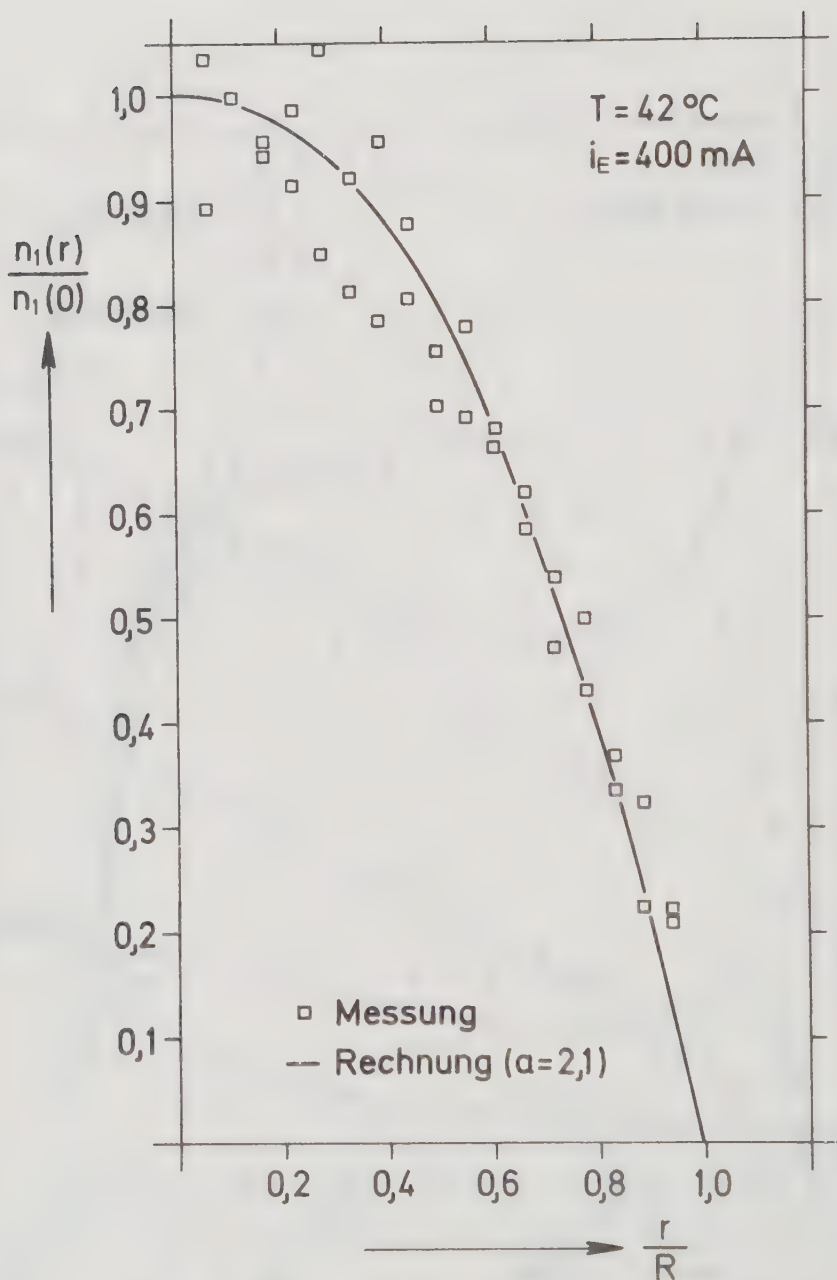


Abb. 35 Gemessener Radialverlauf und zur Rechnung verwendetes Radialprofil (167)

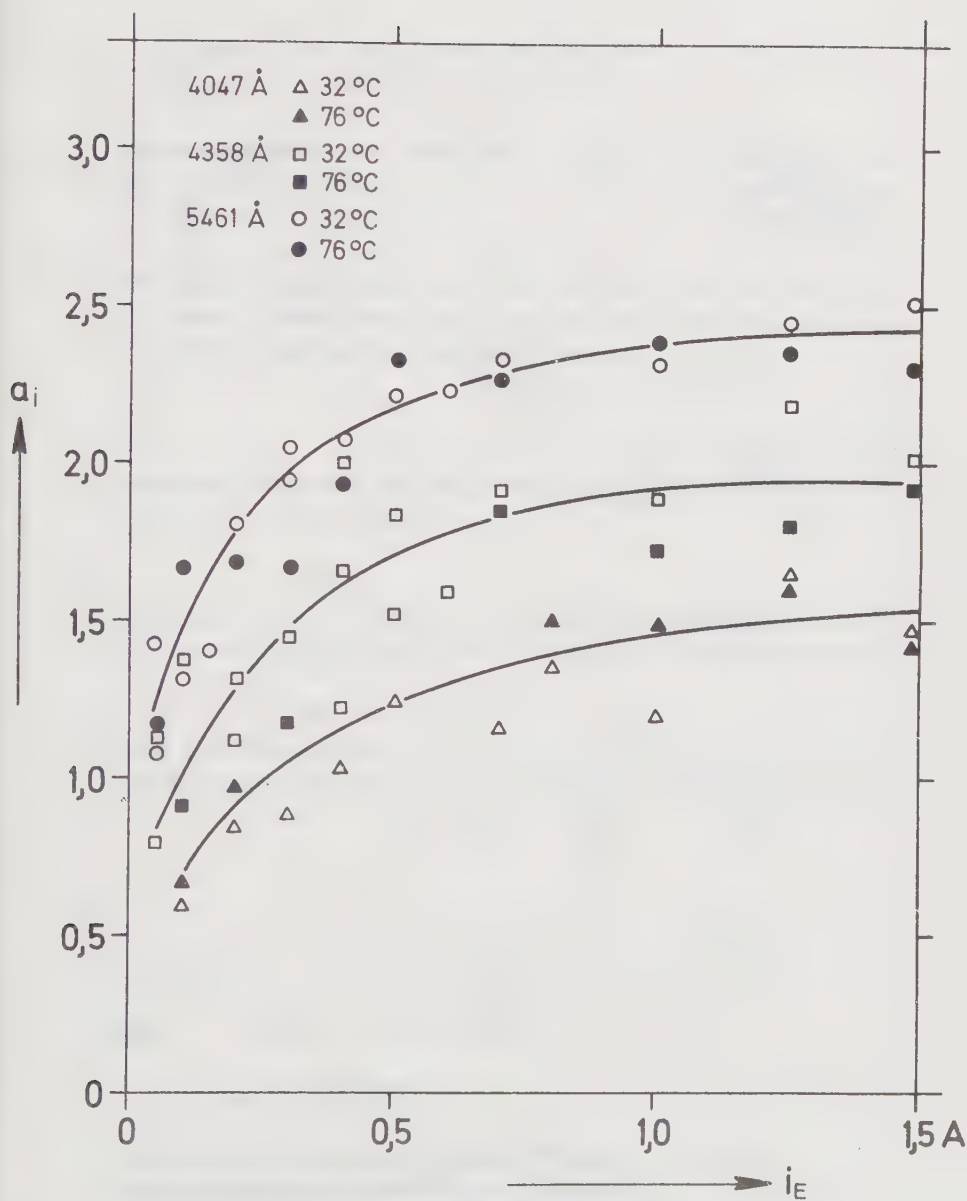


Abb. 36 Exponenten für das angepaßte Radialprofil (167) in Abhängigkeit vom Entladungsstrom

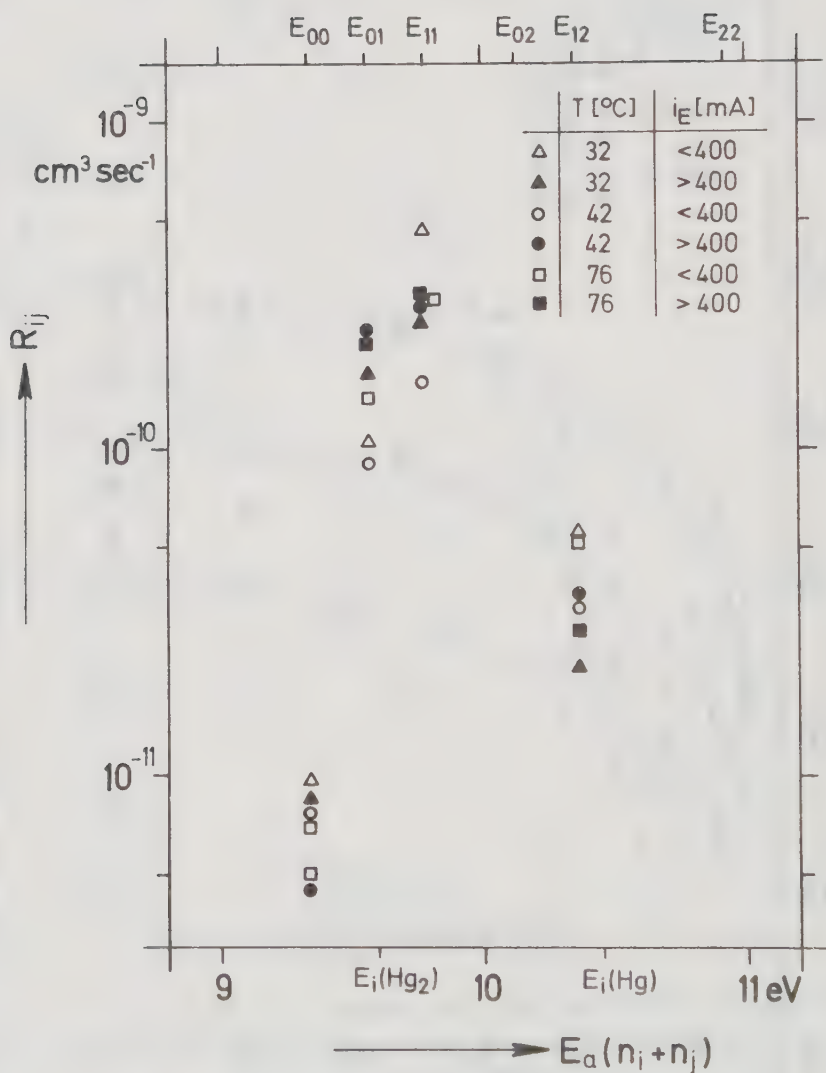


Abb. 37 Ratenkoeffizienten der excited-pair-Ionisierung in Abhängigkeit von der Summe der Anregungsenergien der beiden Stoßpartner

Im Zusammennang mit der Durchführung dieser Arbeit habe ich Dank zu sagen

- Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Franck, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und sie durch zahlreiche anregende und klärende Diskussionen förderte;
- Herrn Dr. H. Lange, der als Leiter der OSRAM-Forschung die Durchführung der Arbeit in seinem Hause ermöglichte und durch großzügige Bereitstellung von Arbeitsmitteln und Rechenzeit unterstützte;
- Herrn Prof. Dr. A. Heisen, der mir die Teilnahme an Universitätsveranstaltungen ermöglichte und durch Diskussionen ein reges Interesse am Fortgang der Arbeit zeigte;
- Herrn Dipl.-Ing. J. Seehawer, der sich jederzeit bereit zeigte, durch ausführliche Diskussionen zur Klärung strittiger Punkte beizutragen;
- sowie allen Mitarbeitern in der OSRAM-Forschung, die durch ihr reichlich zur Verfügung gestelltes Fachwissen zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Lebenslauf:

- 11.6.41 geboren in Pilsen / CSSR
Eltern: Karl Schipp, kaufm. Angestellter
und Gertrude, geb. Klammerth
- 1947 - 51 Besuch der Volksschulen in Khyna/Sachsen,
Osterberg/Allg., Giengen/Württ. und Heidenheim/Württ.
- 1951 - 60 Hellenstein-Gymnasium in Heidenheim/Württ.
Abschluß: Abitur
- 1960 - 62 Wehrdienst, letzter Dienstgrad:
Oberleutnant d. Res.
- 1962 - 70 Studium der Physik an der Universität München.
Diplomarbeit am Lehrstuhl Prof. Rollwagen
zum Thema Niederdruckentladungen.
Abschluß: Diplom
- seit 1970 Angehöriger der OSRAM-Forschung.
Hauptarbeitsgebiete: Niederdruckentladungen,
Leuchtstofflampen, Amalgamlampen

